

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik
mit Materialprüfamt für den Maschinenbau

Wasserstoffversprödung in hochfesten, mikrolegierten Stählen

Dipl.-Ing. Johannes Rehr

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. mont. habil. Dr. h. c. Ewald Werner
2. Ao. Univ.-Prof. Dr. mont. Gregor Mori
Montanuniversität Leoben/Österreich

Die Dissertation wurde am 20.11.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 19.03.2014 angenommen.

meinem Bruder Dr. rer. nat. Christoph Rehl gewidmet
(1972 – 2010)

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. habil. Dr. h. c. Ewald Werner, Inhaber des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik an der Technischen Universität München, für die Betreuung der Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferats. Ebenso gilt mein Dank Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. mont. Gregor Mori, Leiter des Christian Doppler Labors für örtliche Korrosion an der Montanuniversität Leoben, für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Koreferats, sowie Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister, Ordinarius des Lehrstuhls für Verbrennungskraftmaschinen an der Technischen Universität München, für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die finanzielle Ermöglichung der Forschungsarbeit durch die voestalpine Stahl GmbH Linz sowie für die fachkundigen Diskussionen und Anregungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Andreas Pichler (Fachverantwortlicher des Forschungsbereichs Werkstofftechnik Kaltband) und bei Herrn Dipl.-Ing. Klemens Mraczek.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Dr. Edwin Till (voestalpine Stahl GmbH Linz), Herrn Dipl.-Phys. Uwe Mayer und Herrn Dipl.-Ing. Arnd Nitschke (beide MPA Stuttgart), Herrn Christopher Schüller B.S.c. (Fachhochschule Wels), sowie bei Frau Dr. Krystyna Spiradek-Hahn und Herrn Manfred Brabetz (beide Montanuniversität Leoben Alloy Development Group) bedanken. Ein weiterer Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen bei der voestalpine Stahl GmbH Linz für die Hilfsbereitschaft bei der Umsetzung diverser Versuche.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Familie und vor allem meiner Raffaella für die Geduld und die vielen motivierenden Worte.

Linz, im März 2014

Kurzfassung

Für die Masseverringern und die damit verbundene Abnahme des Treibstoffverbrauchs bei gleichzeitig hohen Sicherheitsstandards bei Kraftfahrzeugen nehmen hochfeste Feinbleche einen bedeutenden Stellenwert ein. Die hohen Festigkeitsanforderungen an die Werkstoffe von dünnwandigen Bauteilen in Leichtbaukonstruktionen können mit verschiedenen Stählen, wie Dualphasenstählen, Komplexphasenstählen und Stählen aus martensitischem Gefüge, erfüllt werden. Ein gefährliches Problem bei der Anwendung hochfester Güten im Automobilbau ist jedoch die Wasserstoffversprödung. Während der Herstellung, der Verarbeitung und des Einsatzes hochfester Stähle kann sich Wasserstoff im Gefüge einlagern und zum leichteren Wachstum von Rissen oder zur unerwarteten Rissbildung und damit zum Versagen von Bauteilen führen.

Das Ziel der Arbeit ist es, die Wasserstoffversprödungsneigung vier hochfester Modellstähle (ein Dualphasenstahl, zwei Komplexphasenstähle und ein Stahl mit angelassenem martensitischem Gefüge, aufgeteilt in die Festigkeitsklassen 1200 MPa und 1400 MPa) und den Einfluss der Mikrolegierungselemente Niob, Vanadium, Molybdän, Titan, Zirkon und Bor auf die Wasserstoffversprödungsneigung dieser vier hochfesten Stähle festzustellen. Dazu wurden mechanische Versuche angewandt, die eine Unterscheidung der Versprödungsneigung anhand von Standzeiten ermöglichen. Um den Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf die Veränderung mechanischer Kennwerte wasserstoffbeladener Proben aufzuzeigen, wurden neben Langsamzugversuchen auch Schnellzugversuche mit hoher Dehnrage durchgeführt. Zusätzlich zu den mechanischen Versuchen konnten mit Diffusionsmessungen Informationen über die Wasserstoffdiffusion und über Wasserstofffallen abgeleitet werden. Diese Messungen sollten feststellen, welche Bedeutung der Diffusionskoeffizient für die Versprödungsneigung hat.

Die Ergebnisse zeigen, dass Komplexphasenstähle bei Standzeitversuchen weniger versprödungsanfällig als Dualphasenstähle oder Stähle mit einem Gefüge aus angelassenem Martensit sind. Mikrolegierungselemente verringern die Versprödungsneigung der vier Stähle nicht bedeutend, nur beim Dualphasenstahl kann mit Mikrolegierungselementen eine markante Erhöhung der Versprödungsresistenz erzielt werden. Korrelationen zwischen den Diffusionsmessergebnissen, der gefügeabhängigen Versprödungsneigung der Stähle und der Abhängigkeit der wasserstoffbedingten Abnahme mechanischer Kennwerte von der Belastungsgeschwindigkeit bestätigen die Bedeutung der Wasserstoffdiffusion für die Versprödungsneigung.

Abstract

The use of advanced and ultra-high strength thin sheet steels (AHSS/UHSS) enables a reduction of mass of the body in white and thereby of CO₂-emissions, accompanied by an increased crash safety of automotive vehicles. Steel grades with dual-phase, complex-phase or martensitic microstructures exhibit very high strength levels with high ductility. Using these grades allows the design of quite thin walled parts in automotive applications. However, these high strength steel grades are susceptible to hydrogen embrittlement (HE).

During steelmaking, processing and application of these steels hydrogen can penetrate into the microstructure, thereby enabling accelerated crack initiation and crack propagation which could result in unexpected collapses of parts.

In this present work the HE-susceptibility of four AHSS/UHSS steel grades (one dual-phase grade, two complex-phase grades and one tempered martensitic grade, split into strength classes 1200 MPa and 1400 MPa) is shown as well as the impact of the microalloying elements niobium, vanadium, molybdenum, titanium, zirconium and boron on HE-susceptibility. Therefore mechanical tests on internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement were carried out and fracture times were used to characterize HE-susceptibility. Low strain rate tests as well as high strain rate tests were implemented to show the impact of hydrogen on mechanical properties. Additionally, hydrogen diffusion measurements were performed to get information about hydrogen diffusion and trapping in these steels as well as to determine the impact of hydrogen diffusion on HE-susceptibility.

The results obtained in this work reveal that within particular strength classes complex-phase grades are less susceptible to HE than the dual-phase grade or the tempered martensitic grade. Microalloying does not significantly reduce the HE-susceptibility, except for dual-phase grade. For the dual-phase grade a reduction of HE-susceptibility occurs when alloying with particular amounts of microalloying elements. Correlations between hydrogen diffusivity, microstructure-dependent HE-susceptibility and the dependency of the reduction of mechanical properties on the strain rate reveal a significant impact of hydrogen diffusion on HE-susceptibility.

Veröffentlichungen

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden vorab in Publikationen und bei Konferenzen veröffentlicht:

Publikationen:

- REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2012, "Influence of microstructure and Ti(C,N) on the susceptibility to hydrogen embrittlement of AHSS grades for the automotive industry", in: *Hydrogen-Materials Interactions, Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference*, SOMERDAY, B. P., und SOFRONIS, P., September 9-12, 2012, Grand Teton National Park, Wyoming, USA, ASME Press 2014, S. 137-146
- REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "The impact of Nb, Ti, Zr, B, V and Mo on the hydrogen diffusion in four different AHSS/UHSS microstructures", *Steel Research International*, **85**(3), S. 336-346
- REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests", *Materials Science and Engineering A*, **590**, S. 360-367
- REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "The impact of hydrogen on the mechanical properties of AHSS/UHSS grades at low- and high strain rates", *Proceedings, Steely hydrogen conference 2014*, OCAS, Ghent, Mai 2014, Artikel eingereicht

Konferenzvorträge:

- REHRL, J., 2012, "Influence of microstructure and titanium-carbonitrides on the susceptibility to hydrogen embrittlement (HE) in ultra-high strength thin steel grades for the automotive industry", *2012 International Hydrogen Conference*, Grand Teton National Park, Wyoming, USA, Vortrag vom 12. September 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	1
2	Literatur.....	4
2.1	Hochfeste Stähle für die Automobilindustrie.....	4
2.1.1	In der Automobilindustrie angewandte Stähle	4
2.1.2	Dualphasenstähle (DP)	5
2.1.3	Komplexphasenstähle (CP)	7
2.1.4	Stähle mit Gefüge aus angelassenem Martensit (TM)	8
2.2	Wasserstoffaufnahme von Stahlblech.....	9
2.2.1	Wasserstoffaufnahmemöglichkeiten	9
2.2.2	Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase	10
2.2.3	Wasserstoffaufnahme bei elektrolytischer Wasserstoffbildung.....	11
2.3	Wasserstoffversprödung	12
2.3.1	Verzögerte Rissbildung	12
2.3.2	Internal Hydrogen Embrittlement (IHE)	15
2.3.3	Hydrogen Environment Embrittlement (HEE)	15
2.4	Schädigungsmechanismen durch Wasserstoff.....	16
2.4.1	Drucktheorie	16
2.4.2	Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP).....	17
2.4.3	Adsorptionstheorie und Dekohäsionstheorie	19
2.5	Wasserstofffallen.....	21
2.6	Mechanische Testverfahren zur Feststellung der Wasserstoffversprödungsneigung hochfester Stähle	24
2.7	Gefüge und Wasserstoffversprödungsneigung	25
2.8	Mikrolegierungselemente und deren Ausscheidungen als Wasserstofffallen	27
2.9	Diffusionsmessungen unter dem Einfluss von Fallen.....	30
2.9.1	Funktion einer Diffusionsmesszelle.....	30
2.9.2	Ermittlung des Diffusionskoeffizienten	32
2.9.3	Ermittlung der Dichte und Energie reversibler Fallen	35
3	Experimentelles	43

3.1	Übersicht über die untersuchten Legierungen und Stähle	43
3.2	Einstellung der Gefüge für die verschiedenen Stahltypen und Charakterisierung der Gefüge	45
3.3	Charakterisierung von Ausscheidungen	47
3.4	Bestimmung von Oxidbelägen.....	48
3.5	Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehalts	49
3.6	Aufbau und Anwendung der Diffusionsmeseinrichtung	49
3.6.1	Aufbau der Diffusionsmeseinrichtung	49
3.6.2	Diffusionsprobenpräparation	50
3.6.3	Ablauf der Diffusionsmessungen.....	52
3.6.4	Auswertung der Diffusionsmessergebnisse	54
3.7	Wasserstoffbeladung der Lochzugproben, Langsam- und Schnellzugproben .	55
3.8	Standzeitversuche mit Lochzugproben (IHE)	57
3.9	Standzeitversuche mit Bügelproben ausgelagert in NH ₄ SCN (HEE).....	59
3.10	Langsam- und Schnellzugversuche	61
3.10.1	Untersuchte Kennwerte	61
3.10.2	Langsamzugversuche.....	61
3.10.3	Schnellzugversuche	62
4	Ergebnisse	65
4.1	Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur der untersuchten Stähle	65
4.2	Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente.....	69
4.3	Ergebnisse der Diffusionsmessungen	77
4.3.1	Gemessene Diffusionskoeffizienten	77
4.3.2	Berechnete Enthalpie und Dichte reversibler Fallen.....	82
4.4	Ergebnisse der Lochzugversuche (IHE)	85
4.5	Ergebnisse der Bügelprobenversuche (HEE)	88
4.6	Ergebnisse der Langsamzugversuche	91
4.7	Ergebnisse der Schnellzugversuche.....	95
5	Diskussion.....	98
5.1	Versagen hochfester Stähle unter Wasserstoffeinfluss	98
5.1.1	Rissbildung und -wachstum an wasserstoffbeladenen Proben	98
5.1.2	Charakteristische Merkmale von Sprödbruchflächen wasserstoffbeladener Proben	103
5.1.3	Einfluss der Dehnrates auf die wasserstoffbedingte Veränderung mechanischer Kennwerte	111
5.2	Versprödungsneigung der vier untersuchten Stahltypen	115
5.2.1	Korrelation der Versprödungsneigung mit dem Diffusionskoeffizienten	115
5.2.2	Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Gefüge	118

5.3	Einfluss des Mikrolegierens auf die Diffusion und Versprödungsneigung.....	121
5.3.1	Einfluss des Mikrolegierens auf die Wasserstoffdiffusion in den Gefügen....	121
5.3.2	Einfluss von Mikrolegierungselementen auf die Dichte an reversiblen Fallen	122
5.3.2.1	Hohe Fallendichte in den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle.....	122
5.3.2.2	Hohe Fallendichte im Gefüge des mit Vanadium legierten Stahls DP1200 ...	124
5.3.3	Relevanz der mikrolegierungsbedingten Veränderung des Diffusionskoeffizienten auf die Versprödungsneigung	127
5.3.4	Bedeutung mechanischer Tests zur Charakterisierung der Versprödungsneigung.....	131
5.3.5	Mögliche Ursachen für die legierungsspezifisch erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch beim Stahltyp DP1200.....	136
5.3.5.1	Streuung der Streckgrenzwerte.....	136
5.3.5.2	Verminderter Wasserstoffeintrag durch Oxide.....	137
5.3.5.3	Veränderter Martensitanteil und Ferritkorndurchmesser	142
5.3.5.4	Härteunterschied zwischen Ferrit und Martensit	143
5.3.5.5	Diffusionskoeffizient unter reversibler Fallenwirkung	146
5.3.5.6	Ausscheidungen als irreversible Fallen.....	147
5.3.6	Nachteilige Wirkung grober Ausscheidungen	155
6	Zusammenfassung	158

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	Konstante für das Löslichkeitsprodukt	CP1400	Komplexphasenstahl Festigkeit 1400 MPa
AHSS	Advanced High Strength Steel	C_r	Kühlrate
a_L	Aktivität von Wasserstoff im Zwischengitter	c_{rev}, c_t	Wasserstoffkonzentration in reversiblen Fallen
AlN	Aluminiumnitrid	c_0, c_H^e	Oberflächenkonzentration Wasserstoff
A_{ox}	Oxidationsfläche der Diffusionsprobe	c_∞	Wasserstoffkonzentration in der spannungsfreien Matrix
a_t	Aktivität von Wasserstoff in der Falle	d, d_m	Diffusionsprobendicke
ΔA_t	Fallenaktivierungsenthalpie	d_p	Probendicke
A_{20}	Bruchdehnung, Messlänge 20 mm	D	Diffusionskoeffizient
A_{25}	Bruchdehnung, Messlänge 25 mm	D_{abs}	Absorptionsdiffusionskoeffizient
A_{50}	Bruchdehnung, Messlänge 50 mm	D_b	Diffusionskoeffizient Korn
b	Burgersvektor	D_{eff}	Diffusionskoeffizient unter der Wirkung reversibler Fallen
B	Konstante für das Löslichkeitsprodukt	D_g	Diffusionskoeffizient Korngrenze
BN	Bornitrid	D_L	Diffusionskoeffizient für interstitielle Diffusion im fehlerfreien Gitter
[C]	Konzentration des interstitiell gelösten Elements	DMS	Dehnungsmessstreifen
c, c_H, c_g	Wasserstoffkonzentration	D_{ox}	Diffusionskoeffizient Oxid
c_{irr}	Wasserstoffkonzentration in irreversiblen Fallen	DP1200	Dualphasenstahl Festigkeit 1200 MPa
c_L	Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff	D_{rev_irr}	Diffusionskoeffizient unter der Wirkung reversibler und irreversibler Fallen
CP1200	Komplexphasenstahl Festigkeit 1200 MPa	D_0	präexponentieller Faktor für die temperaturabhängige Be-

	schreibung des Diffusionskoeffizienten	I_{bl}	Blindstrom
E	Elastizitätsmodul	IHE	Internal Hydrogen Embrittlement
ΔE_a	Gitteraktivierungsenthalpie	i_{ox}	Anodenstromdichte in der Diffusionsmesszelle
ΔE_s	Sattelpunktenthalpie	I_{ox}	Anodenstrom in der Diffusionsmesszelle
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	J, J_{diff}, \mathbf{J}	Diffusionsstrom
F	Faradaykonstante	$\hat{j}(t)$	normierte Diffusionsstromdichte
f_F	Volumenanteil Ferrit	$j_{ox}, j(t), j_0, j_\infty$	Wasserstoffstromdichte, Diffusionsstromdichte
F_H	atomare Kohäsionskraft	k	Boltzmannkonstante
f_M	Volumenanteil Martensit	K	Gleichgewichtskonstante
F_Φ	treibende Kraft zur Bewegung der Wasserstoffatmosphäre	k_{abs}	Konstante der Absorptionsrate
ΔG_a	Gibbssche Gitterenergie	k_{des}	Konstante der Desorptionsrate
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy	$k_{t(re)}$	Geschwindigkeitskonstante für die Enthftung an der Falle
ΔG_{Lt}	Gibbssche Energie für den Sprung aus dem Gitter in die Falle	$k_{t(tr)}$	Geschwindigkeitskonstante für die Haftung an der Falle
ΔG_s	Gibbssche Sattelpunktenergie	krz	kubisch-raumzentriert
ΔG_t	Gibbssche Fallenbindungsenergie	L	Risslänge
ΔG_{tL}	Gibbssche Energie für den Sprung aus der Falle ins Gitter, Fallenaktivierungsenergie	M	Maß der Wasserstoffbeweglichkeit
H_{ab}	absorbierter Wasserstoff	[M]	Konzentration Mikrolegierungselement
H_{ad}	adsorbierter Wasserstoff	$[M]_{Leg}$	Konzentration Mikrolegierungselement in Legierung
HE	Hydrogen Embrittlement	$[M]\gamma$	Konzentration Mikrolegierungselement gelöst in Austenit
HEE	Hydrogen Environment Embrittlement	Mo_2C	Molybdänkarbid
HELP	Hydrogen Enhanced Localized Plasticity	m_s	Schmid Faktor
ΔH_t	Bindungsenthalpie der Wasserstofffalle	M_s	Martensitstarttemperatur
HV	Härte Vickers	m%	Massenprozent
i	Stromdichte	N_A	Avogadro'sche Zahl
i_{bel}	Beladestromdichte in der Diffusionsmesszelle		

NbC	Niobkarbid	TiC	Titankarbid
Nb(CN)	Niobkarbonitrid	Ti(CN)	Titankarbonitrid
NbN	Niobnitrid	TiN	Titannitrid
n_H	Stoffmenge Wasserstoff	TiS	Titansulfid
N_L	molare Menge interstitieller Plätze im Einheitsvolumen	Ti ₄ C ₂ S ₂	Titankarbosulfid
N_t	molare Menge reversibler Fallen im Einheitsvolumen	t_{Lag}	Time-Lag im Diffusionsversuch
N_{teff}	effektive molare Menge reversibler Fallen im Einheitsvolumen	TM1400	Stahl mit Gefüge aus angelassenem Martensit Festigkeit 1400 MPa
p	Druck	t_{oa}	Overaging Zeit
p_{H_2}	Partialdruck Wasserstoffgas	T_{oa}	Overaging Temperatur
p_σ	hydrostatischer Druck	T_q	Abschrecktemperatur
Q	Aktivierungsenergie für temperaturabhängige Beschreibung des Diffusionskoeffizienten	UHSS	Ultra High Strength Steel
Q_{ox}	oxidierte Wasserstoffmenge	U_{ox}	Oxidationspotential in der Diffusionsmesszelle
R	Gaskonstante	Δv	Volumendilatation
RA	Restaustenit	V	Volumen
R_B	Biegeradius der Bügelprobe	VC	Vanadiumkarbid
REM	Rasterelektronenmikroskopie	V ₄ C ₃	Vanadiumkarbid
R_m	Zugfestigkeit	ν_D	Versetzungsgeschwindigkeit
$R_{p0.2}$	0,2 % Dehngrenze	V_H	partielles molares Volumen Wasserstoff
ΔS_t	Entropieänderung der Gleichgewichtsreaktion	V_L	Volumen für ein Mol möglicher interstitieller Plätze für Wasserstoff
T	Temperatur	VN	Vanadiumnitrid
t	Zeit	V_t	Volumen für ein Mol möglicher Fallenplätze für Wasserstoff
t_a	Austenitisierungszeit	ν_Φ	Bewegungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatmosphäre
T_a	Austenitisierungstemperatur	W_{int}	Dilatationsenergie
t_{an}	Anlasszeit	W_{vol}	volumenspezifische Arbeit
T_{an}	Anlasstemperatur	x	Stöchiometriekoeffizient Mikrolegierungselement
t_b	Durchbruchzeit im Diffusionsversuch		
TEM	Transmissions-elektronenmikroskopie		

γ	Stöchiometrikoeffizient interstitiell gelöstes Element	ρ	Versetzungsdichte
ZrC	Zirkonkarbid	ρ_r	Krümmungsradius
Zr(CN)	Zirkonkarbonitrid	σ_F	Ferritfestigkeit
Zr(CS)	Zirkonkarbosulfid	σ_{ii}	Hauptnormalspannung
ZrN	Zirkonnitrid	σ_{krit}	kritische Zugspannung für Risswachstum
<hr/>		σ_{lok}	lokale, mikroskopische Spannung
α	feste Lösung	σ_M	Martensitfestigkeit
α'	übersättigter Mischkristall	σ_{makr}	makroskopische Spannung
β	Ausscheidungsphase	σ_N	Nennspannung Lochzugprobe
Γ	Anzahl adsorbierter Moleküle pro Fläche	τ	Schubspannung
γ	Oberflächenenergie	τ_D	Schubspannung zwischen Versetzungen
ε	Dehnung	τ_H	Schubspannung zwischen Versetzungen unter Wasserstoffeinfluss
ε_t	theoretische wahre Tangentialdehnung		
Θ	Besetzungsgrad		
θ_{ad}	Adsorptionsbedeckungsgrad		
Θ_L	Besetzungsgrad interstitieller Plätze		
Θ_t	Besetzungsgrad reversibler Fallen		
μ	chemisches Potential		
μ_L	chemisches Potential von Wasserstoff im Zwischengitter		
μ_S	Schubmodul		
μ_t	chemisches Potential von Wasserstoff in der Falle		
μ_0	chemisches Potential bei Standardbedingungen		
μ_Φ	Mobilität der Wasserstoffatmosphäre		
ν	Querkontraktionszahl		
ν_H	Sprungfrequenz des Wasserstoffatoms		

Kapitel 1

Motivation

Wohlstand in einer modernen Gesellschaft bedeutet heute ein hohes Maß an individueller Mobilität. In den westlichen Industrieländern ist das Automobil seit vielen Jahrzehnten ein Garant für Beweglichkeit, in aufstrebenden Industrienationen, wie etwa China und Indien, entwickelt sich eine immer stärker werdende Nachfrage nach Mobilität, welche auch in Zukunft durch Automobile gedeckt werden wird. Der Einsatz von Kraftfahrzeugen ist jedoch über deren gesamten Lebenszyklus hinweg mit CO₂-Emissionen verbunden. Bei der Fahrzeugentwicklung wird daher vermehrt ein Augenmerk auf Nachhaltigkeit gelegt. Diese bedeutet neben dem gezielten Einsatz von Werkstoffen, die in ihrer Herstellung und Wiederverwertung möglichst umweltschonend sind, auch die Verringerung von Schadstoffen während der Fahrzeugnutzung. Die erforderliche Leistung für den Betrieb eines Kraftwagens hängt von der Masse, dem Antriebswirkungsgrad und der Aerodynamik des Fahrzeuges ab. Neben der Wirkungsgradoptimierung von Verbrennungskraftmaschinen und Antriebsbaugruppen spielt vor allem das Thema „Masseverringering“ eine entscheidende Rolle zur Abnahme des Leistungsbedarfs und der Emissionen.

Der Werkstoff „Stahl“ ermöglicht die Leichtbauweise bei Automobilen. Leichtbaukonzepte weisen sich durch massearme Konstruktionen bei hoher Steifigkeit und aufnehmbarer Umformenergie in Unfallsituationen aus. Die Bauteilsteifigkeit wird durch den Elastizitätsmodul, die Blechdicke und die geometrische Ausführung des Bauteiles beeinflusst. Stahl bietet mit seinem hohen Elastizitätsmodul die Möglichkeit, steife, massearme Konstruktionen trotz Anwendung dünnwandiger Strukturen zu realisieren. Die hohen Festigkeiten und aufnehmbaren Dehnungen von Stahlblechen garantieren auch bei dünnwandigen Bauteilen eine

ausgezeichnete Unfallsicherheit. Neben Steifigkeit und Festigkeit werden von den eingesetzten Werkstoffen auch gute Umformeigenschaften erwartet, um geometrisch komplexe Bauteile zur Optimierung der Ergonomie, des Designs und der Aerodynamik herzustellen. Die Stahlindustrie bietet zahlreiche kaltumformbare Stähle an, welche hohe Festigkeiten bei gleichzeitig großen Dehnungen erreichen, wie etwa Dualphasen- und Komplexphasenstähle. Diese Stähle weisen Gefüge mit unterschiedlichen Anteilen an Martensit, angelassenem Martensit, Bainit, Ferrit und Restaustenit auf und erreichen Festigkeiten von weit über 1000 MPa. Stähle mit einem Gefüge aus angelassenem Martensit besitzen enorme Festigkeiten von bis zu 1600 MPa und ermöglichen die Produktion hochfester Bauteile.

Die Anwendung hochfester Stähle birgt jedoch mitunter ein Problem: die Wasserstoffversprödung. Gerade bei Bauteilen aus den oben erwähnten kaltumformbaren Dualphasenstählen, Komplexphasenstählen und Stählen mit angelassenem martensitischem Gefüge mit hohen Zugfestigkeiten kann Wasserstoff bei großen Belastungen zu unerwartetem Versagen während der Anwendung führen. Die Möglichkeiten des Eintritts von Wasserstoff ins Stahlblech bzw. in das Bauteil sind vielfältig. Bereits bei der Herstellung des Stahlbleches und bei der Oberflächenbehandlung kann während der Erschmelzungs-, Beiz- und Beschichtungsprozesse Wasserstoff eingebracht werden. Auch im Betrieb des Bauteiles kann bspw. durch Korrosionsprozesse Wasserstoff vom Gefüge absorbiert werden. Um beim Einsatz hochfester Stähle eine Wasserstoffversprödung zu vermeiden, werden oft konstruktive Maßnahmen ergriffen. So werden etwa makroskopische Kerben vermieden, um Spannungskonzentrationen auszuschließen. Stahlhersteller versuchen Stähle mit möglichst geringer Versprödungsneigung zu entwickeln.

Über die Wasserstoffversprödungsneigung verschiedener hochfester Stähle gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen. Die Wasserstoffversprödung ist ein diffusionsgesteuerter Prozess. Die Diffusivität wird unter anderem durch Wasserstofffallen beeinflusst, das sind Stellen im Gefüge, welche höhere Bindungsenergien für Wasserstoff als interstitielle Plätze aufweisen. Zahlreiche Studien über die Fallenwirkung von Versetzungen, Korngrenzen u. dgl. wurden durchgeführt. Auch Ausscheidungen und Substitutionsatome von Mikrolegierungselementen können Wasserstofffallen im Gefüge bilden und damit die Diffusivität von Wasserstoff verändern. Inwieweit Ausscheidungen oder Substitutionsatome von Mikrolegierungselementen in Gefügen hochfester, kaltumformbarer Stähle die Resistenz gegen Wasserstoffversprödung beeinflussen, ist jedoch bislang kaum bekannt.

In dieser Arbeit wird die Wasserstoffversprödungsneigung von vier hochfesten Stählen aufgezeigt; untersucht werden ein Dualphasenstahl (1200 MPa), zwei Komplexphasenstähle

(1200 MPa und 1400 MPa) sowie ein Stahl mit angelassenem martensitischem Gefüge (1400 MPa). Um den Einfluss von Mikrolegierungselementen auf die Wasserstoffversprödungsneigung festzustellen, werden die gleichen vier Stahltypen aus unterschiedlich mikrolegierten Schmelzen hergestellt und deren Versprödungsneigung analysiert. Als Ausgangsmaterial dafür dienen kleintechnisch hergestellte und mit einem Element (Titan, Niob, Zirkon, Vanadium, Molybdän und Bor) in unterschiedlichen Mengen legierte Schmelzen mit gleichem Kohlenstoff-, Mangan-, Silizium- und Chromgehalt. Standzeitversuche an konstant belasteten, wasserstoffbeladenen, lochgekerbten Proben sowie an umgeformten, in einem wasserstoffbildenden Medium ausgelagerten Proben geben Auskunft über die Wasserstoffversprödungsneigung der unterschiedlich mikrolegierten Stähle. Automobilbauteile erfahren mitunter Beanspruchungen mit rasch zunehmender mechanischer Last (bspw. Unfallsituation). Um den Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf die Veränderung mechanischer Kennwerte unter Wasserstoffeinfluss zu zeigen, werden Langsamzugversuche und Schnellzugversuche durchgeführt. Des Weiteren zeigen Diffusionsmessungen an den verschieden legierten Stählen auf, welche Bedeutung der Diffusionskoeffizient für die Versprödungsneigung hat und inwieweit Ausscheidungen bzw. Substitutionsatome von Mikrolegierungselementen die Diffusivität beeinflussen.

Kapitel 2

Literatur

2.1 Hochfeste Stähle für die Automobilindustrie

2.1.1 In der Automobilindustrie angewandte Stähle

Die CO₂-Emissionen sowie steigende Energiekosten zwingen die Automobilhersteller zur Entwicklung treibstoffsparender Fahrzeuge. Eine Masseverringering mindert den erforderlichen Leistungsbedarf und kann durch die Anwendung dünnwandiger, hochfester Bauteile erzielt werden [1]. Gleichzeitig zur Masseverringering steigen die Anforderungen an die Fahrzeugsicherheit und Fahrzeugsteifigkeit. Durch den Einsatz von Stählen hoher Festigkeit und Dehnung kann die Fahrzeugsicherheit bei gleichzeitig dünner werdenden Bauteilen gewährleistet werden, da mit solchen Stählen ein hohes Maß an Verformungsenergie in Unfallsituationen aufgenommen werden kann [2]. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht verwendeter Stähle im Automobilbau. Low Carbon (LC)-, Ultra Low Carbon (ULC)- und Interstitial Free (IF)-Stähle besitzen sehr gute Umformeigenschaften. Bei den IF-Stählen liegt durch eine Vakuumbehandlung der Schmelze ein sehr geringer Kohlenstoffgehalt vor. Durch starke Karbid- und Nitridbildner, wie Titan und Niob, wird im weiteren Herstellprozess ein vollständiges Abbinden von Stickstoff und Kohlenstoff erreicht [3, 4]. Bei den härtesten IF-Stählen wird durch die Zulegierung von Phosphor, Silizium, Mangan sowie Titan, Niob und Vanadium durch Kornfeinung, Mischkristallverfestigung und Ausscheidungshärtung die Festigkeit erhöht. Bake-Hardening-Stähle (BH-Stähle) zeichnen sich durch gute Umformbarkeit vor und durch eine Festigkeitserhöhung nach dem Lackeinbrennen aus. Durch den gelösten Kohlen-

stoff, welcher bei der Wärmebehandlung des Lackeinbrennens Cottrellwolken um Versetzungen bildet, wird die Streckgrenze gesteigert. Die Grundfestigkeit hängt bei BH-Stählen vom Gehalt an Kohlenstoff, Mangan und Phosphor ab. Dualphasenstähle bestehen aus einer Ferritmatrix mit eingebettetem bzw. angelassenem Martensit und Bainit. Im Vergleich zu höherfesten IF-Stählen bei gleicher Streckgrenze zeichnen sich Dualphasenstähle durch eine höhere Zugfestigkeit und einen größeren Verfestigungskoeffizienten aus, was eine bessere Umformbarkeit und höhere Festigkeiten von Bauteilen bedeutet. TRIP-Stähle bestehen aus Bainit, Restaustenit und Ferrit. Bei TRIP-Stählen wandelt sich metastabiler Restaustenit bei Umformvorgängen in Martensit um. Die erreichbare Dehnung ist durch die Umwandlung des weichen Restaustenits in harten Martensit sehr hoch. TRIP-Stähle zeichnen sich daher durch hohe Dehnungen bei hohen Festigkeiten aus [3, 4]. Für ultrahochfeste Bauteile werden Stähle sowohl mit vollmartensitischem als auch mit angelassenem martensitischem Gefüge verwendet. Die erreichbare Dehnung dieser Stähle ist jedoch im Vergleich zu Komplexphasen- oder Dualphasenstählen verringert.

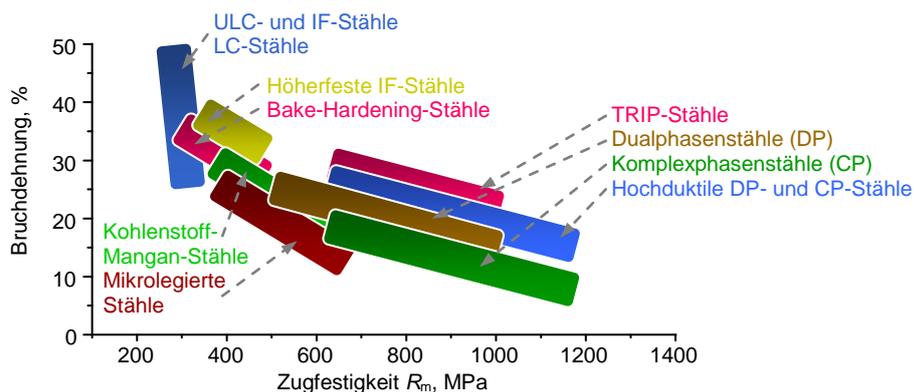


Abbildung 1: Stahlsortendiagramm kaltgewalzter Stähle für die Automobilindustrie; angelehnt an [2, S. 189] und [3, S. 21].

Aus der Vielzahl der in der Automobilindustrie angewandten Stähle werden in dieser Arbeit einige Stähle ausgewählt und deren Wasserstoffversprödungsneigung unter dem Einfluss verschiedener Mikrolegierungselemente untersucht. Diese Stahltypen werden nachfolgend genauer beschrieben.

2.1.2 Dualphasenstähle (DP)

Das Gefüge von Dualphasenstählen besteht aus einer ferritischen Matrix, in welche eine härtere Phase eingebettet ist. Häufig ist Martensit diese festigkeitssteigernde, harte Phase [3].

Dualphasenstähle weisen eine geringe Streckgrenze, hohe Zugfestigkeit, hohe Verfestigung und große Gleichmaß- und Bruchdehnungswerte auf [5].

Nach Ashby [6] können die Verfestigungseigenschaften zweiphasiger Mikrostrukturen mit geometrisch notwendigen Versetzungen erklärt werden, die sich bei plastischer Verformung bilden. Der harte Martensit und der weiche Ferrit verformen sich unterschiedlich stark, im Gefüge finden sich Verformungsgradienten. Bei der Umformung bilden sich zusätzliche Versetzungen im weichen Ferrit, um den Zusammenhalt der stark verformten Ferritphase und der geringer verformten Martensitphase sicherzustellen. Die Versetzungsdichte ρ und damit die Streckgrenze ($\sigma \propto \rho^{1/2}$) steigen mit Zunahme der Verformung. Auch Fischmeister und Karlsson [7] befassten sich mit dem Verfestigungsverhalten von Zweiphasenstählen aus Martensit und Ferrit. Während der Verformung ist im Martensit die Spannung im Vergleich zum Ferrit überhöht; im Ferrit ist hingegen die Dehnung größer als im Martensit. Je höher das Fließgrenzenverhältnis Martensit zu Ferrit ($R_{p0.2(\text{Martensit})}/R_{p0.2(\text{Ferrit})}$) und der Volumenanteil an Martensit ist, desto größer ist die Spannungsüberhöhung im Martensit. Während der Verfestigung nehmen die martensitischen Bereiche anfänglich kaum Verformung auf. Nach dem Fließbeginn des Ferrits ist der Martensit nur elastisch gedehnt; erst wenn die weiche Phase ausreichend verfestigt ist, verformt sich der Martensit plastisch. Das Fließgrenzenverhältnis bestimmt maßgeblich das Verfestigungsverhalten des Dualphasenstahls – mit zunehmendem Verhältnis steigt die anfängliche Verfestigung an [7].

Bei Dualphasenstählen ist während der Glühbehandlung das Einstellen eines Hochtemperaturgefüges aus Ferrit und Austenit entscheidend. Dies kann entweder durch vollständiges Austenitisieren und langsames Abkühlen im γ - α Zweiphasengebiet oder durch Aufheizen ins γ - α Zweiphasengebiet erreicht werden. Beim Glühen im γ - α Zweiphasengebiet wird bei untereutektoiden Stählen eine vollständige Auflösung von Zementit sichergestellt, und der Austenit reichert sich mit Kohlenstoff an. Durch rasches Abkühlen im γ - α Zweiphasengebiet wird der Austenit in Martensit umgewandelt, sodass ein Gefüge aus Martensit und Ferrit vorliegt [8, 9]. Eine ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit nach dem Einstellen des Gefüges aus Ferrit und Austenit unter die Martensitstarttemperatur stellt die Bildung des Martensits sicher und unterbindet eine unerwünschte Bainit- und Perlitbildung. Der Martensitanteil im Gefüge, dessen Verteilung sowie die Eigenschaften der ferritischen Matrix bestimmen die mechanischen Eigenschaften des Dualphasenstahls [3, 5, 8, 10]. Die Ferritfestigkeit kann durch Ausscheidungshärtung (bspw. durch niobhaltige Ausscheidungen), Mischkristallverfestigung und durch die Ferritkorngröße beeinflusst werden; die Martensitfestigkeit hängt wesentlich vom

Kohlenstoffgehalt im Austenit ab [11]. Liedl et al. [12] untersuchten den Einfluss des Martensitanteils im Gefüge von Dualphasenstählen auf die Streckgrenze. Mit zunehmendem Martensitanteil steigt die Streckgrenze des Dualphasenstahls. Die Volumendilatation bei der Umwandlung des Austenits in Martensit während der Abkühlung führt im Ferrit zu einer hohen Versetzungsdichte nahe der Grenzfläche Ferrit/Martensit, dies konnten die Autoren mit TEM-Untersuchungen nachweisen. Mit größer werdendem Martensitanteil steigt im Ferrit die plastische Dehnung und die Dichte an Versetzungen nahe der Grenzfläche Ferrit/Martensit, was die Streckgrenze erhöht [12].

2.1.3 Komplexphasenstähle (CP)

Die stark unterschiedliche Fließgrenze des Martensits und Ferrits im Gefüge von Dualphasenstählen bzw. die daraus resultierende lokale Spannungsüberhöhung begrenzen den Widerstand gegen Schädigung und Bruchzähigkeit. Der Härteunterschied zwischen den Gefügebestandteilen wird in Komplexphasenstählen durch den gezielten Einbau mehrerer unterschiedlich harter Phasen verringert [13]. Komplexphasenstähle weisen daher bei gleichen Festigkeiten einen noch besseren Widerstand gegen Schädigung und noch höhere Bruchzähigkeiten auf als Dualphasenstähle [13-15]. Im Gefüge von Komplexphasenstählen finden sich neben Martensit und Ferrit auch Bainit und angelassener Martensit [11, 14, 16]. Aufgrund des großen Anteils an harten Phasen kann der Ferrit nicht als Matrix angesehen werden [9, 14]. Das Festigkeitsniveau der Stähle kann durch den Volumenanteil an harten Phasen im Gefüge eingestellt werden [3]. Ein Vergleich von Dualphasen- und Komplexphasenstählen bei gleicher Festigkeitsklasse zeigt bei Letzteren erheblich höhere Streckgrenzen und ein höheres Streckgrenzenverhältnis $R_{p0.2}/R_m$. Aufgrund der verminderten Härteunterschiede der Gefügebestandteile ist der Anteil an geometrisch notwendigen Versetzungen für den Zusammenhalt der Phasen im Vergleich zum Dualphasenstahl geringer, dementsprechend sind auch die Verfestigung und Gleichmaßdehnung geringer [9, 14]. Feindispersive Ausscheidungen sowie feine Körner bzw. Phasen erhöhen die Festigkeit und verringern die Anfälligkeit für eine Schädigung des Gefüges [11, 14]. Großtechnische Komplexphasenstähle werden häufig vollständig austenitisiert, um bei der anschließenden Abkühlung den Ferritanteil gering und den Anteil an Austenit, der in Martensit und Bainit umwandelt, groß zu halten. Die Ferritbildung während der Glühbehandlung wird durch hohe Kühlraten und die geeignete Wahl an Legierungselementen unterbunden [9]. Durch das Zulegieren von Mangan, Chrom, Silizium und Molybdän wird in

großtechnischen Materialien die Bildung von Bainit und Perlit verzögert und ein hoher Martensitanteil erreicht [9].

2.1.4 Stähle mit Gefüge aus angelassenem Martensit (TM)

Martensitische Gefüge bei kaltumformbaren Automobilstählen können durch Abschreckeinrichtungen in der Glühanlage hergestellt werden, welche ein rasches Abkühlen des Materials ermöglichen. Häufig wird dazu in Wasserbädern abgeschreckt, sodass sich ein vollmartensitische Gefüge einstellt. Vollmartensitische Stähle für Automobilbleche haben Zugfestigkeiten bis etwa 1600 MPa. Der Kohlenstoffgehalt der Legierung ist für die erreichbare Festigkeit maßgeblich. Vollmartensitische Stähle weisen zwar hohe Festigkeiten, jedoch eine deutlich verringerte Duktilität auf. Die ertragbaren Dehnungen im Zugversuch liegen bei etwa 5 % und sind damit deutlich geringer als für Komplexphasen- oder Dualphasenstähle [2, 17]. Durch eine Anlassglühbehandlung nach der martensitischen Umwandlung kann die Duktilität der Stähle verbessert werden. Das Anlassen bei Stählen mit martensitischem Gefüge wird in der Literatur häufig in drei Stufen unterteilt: Im Temperaturbereich zwischen 100 °C bis 200 °C kommt es zur Bildung von metastabilem $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ -Karbid (ϵ -Karbid) und zur partiellen Umwandlung von tetragonalem Martensit in kubischen Martensit, wobei dies zur Verringerung des Martensit-Volumens und von Gitterspannungen führt. Zusätzlich segregiert Kohlenstoff in diesem Temperaturbereich in Versetzungen. Im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C steigt die Geschwindigkeit der Kohlenstoffdiffusion deutlich an, sodass sich feinverteilter Zementit (Fe_3C) ausscheidet und $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ ersetzt. Die Kohlenstoffmenge im übersättigten Martensitmischkristall nimmt weiter ab, das Gitter entspannt sich stärker. Mehr und mehr tetragonaler Martensit wird in kubischen Martensit überführt, und der Restaustenit beginnt zu zerfallen. Die Zugfestigkeit und Härte sinken, die Streckgrenze bleibt noch nahezu unbeeinflusst. Bis etwa 400 °C bilden sich bei mit Karbidbildnern legierten Stählen Fe_3C -Ausscheidungen. In der dritten Anlassenstufe über 400 °C wird die Diffusionsfähigkeit der Karbidbildner so groß, dass sich mit Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram thermodynamisch stabilere Karbide als Fe_3C bilden, welche feindispersiv sein können und dadurch die Festigkeit erhöhen können [18-21].

2.2 Wasserstoffaufnahme von Stahlblech

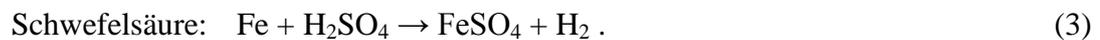
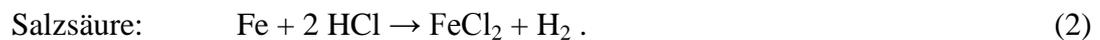
2.2.1 Wasserstoffaufnahmemöglichkeiten

Wasserstoff kann auf vielfältige Weise während der Stahlerzeugung, Oberflächenbehandlung und Anwendung in das Stahlblech eingebracht werden.

Stahlherstellung: Die Wasserstoffaufnahme von Stahlblechen beginnt bereits bei der Er-schmelzung, etwa durch feuchte Zuschläge oder Luftfeuchtigkeit. Wird bspw. Kalziumoxid bei metallurgischen Prozessen verwendet, so kann sich bei feuchter Umgebung Kalziumhydroxid bilden. Das Kalziumhydroxid zerfällt in der Schlacke in Kalziumoxid und Wasserdampf. Durch eine Reaktion zwischen Eisen und Wasser kann atomarer Wasserstoff in die Schmelze gelangen [22]:



Beizprozesse: Nach dem Warmwalzen liegen auf der Blechoberfläche verschiedene Oxide oder Hydroxide vor, welche sich während des Glüh-, Walz- und Abkühlprozesses gebildet haben. Diese Oberflächenprodukte werden vor dem Kaltwalzen oder vor der Oberflächenbeschichtung mit Schwefelsäure oder Salzsäure abgebeizt. Beim Beizprozess kommt es zur Wasserstoffbildung und folglich zur Wasserstoffaufnahme [23]:



Beizinhibitoren, meist organische Zusätze wie Dibenzylsulfoxid, Dihexylsulfid, Naphthylmethylcholiniumchlorid oder Hexamethylenetetramin, verringern die Wasserstoffbildung und den Substratabtrag. Sie wirken dadurch, dass sie an der Metalloberfläche physisorbiert oder chemisorbiert werden und das Phasengrenzgeschehen zwischen Beize und Substrat verändern, sodass die Lösung von Eisen und die Wasserstoffbildung verringert werden [23, 24].

Kathodische Bandreinigung: Vor der Verzinkung des Stahlbleches wird eine elektrochemische Bandreinigung in einem alkalischen Elektrolyten durchgeführt. Dabei wird das Stahlband als Elektrode verwendet, bei Gleichstrom meist als Kathode, bei wechselnder Polung intervallweise als Kathode und Anode. An der Kathode findet bei Stromfluss eine Wasserstoffbildung statt, an der Anode wird Sauerstoff gebildet. Wird das Stahlband kathodisch geschaltet, so entsteht auf der Bandoberfläche Wasserstoff, welcher Walzemulsion, Öle, Fette und Abriebe entfernt. Gleichzeitig wird auch ein Teil des Wasserstoffs vom Stahlband absorbiert [25].

Feuerverzinken: Vor der Feuerverzinkung wird das Stahlblech in einer Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserstoff, bspw. 5 vol% H_2 und 95 vol% N_2 , geglüht [26]. Der Glühprozess dient einerseits dazu, um ein bestimmtes Gefüge einzustellen, andererseits wird in der wasserstoffhaltigen Atmosphäre Eisenoxid für eine bessere Zinkhaftung zu Eisen reduziert. Schlüter [24] untersuchte die Wasserstoffaufnahme beim Glühen in wasserstoffhaltigen Atmosphären und fand heraus, dass die Oberflächenvorbehandlung des Stahlbleches einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme hat [24].

Elektrolytisches Verzinken: Bei der elektrolytischen Verzinkung wird an der kathodisch geschalteten Stahlbandoberfläche Wasserstoff gebildet, welcher vom Stahlblech absorbiert werden kann [27]. Ab einer Zinkschichtdicke von $1\ \mu\text{m}$ ist der Wasserstoffeintrag in das Stahlblech jedoch kaum mehr möglich; die Zinkschicht wirkt damit auch als Sperrschicht für die Wasserstoffeffusion aus dem Blech. Wasserstoff, welcher bis zum Aufbau einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Zinkschicht in das Stahlblech eingebracht wurde, effundiert sehr langsam aus dem Stahlblech und liegt bei der weiteren Verarbeitung des Bleches im Gefüge vor [28].

Aufnahme im Bauteileinsatz: Wasserstoff wird nicht nur während der Blechherstellung eingebracht, auch im Einsatz des Stahls kann es zum Wasserstoffeintrag kommen, etwa beim kathodischen Tauchlackieren, bei Schweißprozessen und während der Exposition in wasserstoffhaltigen und wasserstoffbildenden Umgebungen. So wird zwischen *Internal Hydrogen Embrittlement* (IHE) und *Hydrogen Environment Embrittlement* (HEE) unterschieden. Kommt es zum Versagen eines Bauteiles durch Wasserstoff, welcher vor dem Aufbringen mechanischer Spannungen in das Bauteil eingebracht wurde, so spricht man von IHE, während das Versagen in einer wasserstoffhaltigen bzw. wasserstoffbildenden Umgebung als HEE bezeichnet wird (siehe 2.3.2 und 2.3.3) [29].

2.2.2 Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase

Bei der Aufnahme aus der Gasphase werden Wasserstoffmoleküle an der Grenzfläche Gas/Stahlblech adsorbiert (Abbildung 2, Schritt 1).

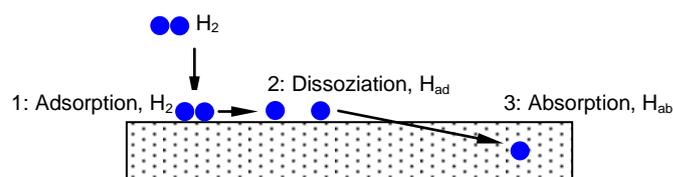


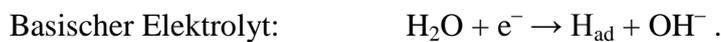
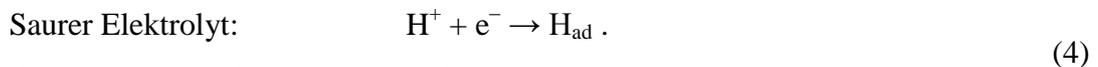
Abbildung 2: Adsorption und Absorption von gasförmigem Wasserstoff; nach [30, S. 4].

Die adsorbierten Wasserstoffmoleküle dissoziieren an der Stahlblechoberfläche zu Wasserstoffatomen (Abbildung 2, Schritt 2), welche anschließend vom Metall absorbiert (Abbildung 2, Schritt 3) werden [30].

2.2.3 Wasserstoffaufnahme bei elektrolytischer Wasserstoffbildung

Bei der elektrolytischen Wasserstoffbeladung finden an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt verschiedene Reaktionsschritte statt (Abbildung 3). Der erste Schritt ist die Wanderung von H^+ -Ionen aus dem Elektrolyten zur Metalloberfläche. Dort oxidieren die H^+ -Ionen zu atomarem Wasserstoff (Volmer-Reaktion). Dies ist die sogenannte „Durchtrittsreaktion“ der Wasserstoffabscheidung, bei der elektrische Ladungen durch die elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrolyt/Metall treten. Ein Teil des Wasserstoffs wird anschließend vom Metall absorbiert oder entsprechend der Tafel- oder Heyrovsky-Reaktion in adsorbierten molekularen Wasserstoff an die Metalloberfläche überführt. Die Tafel- und Heyrovsky-Reaktionen sind damit Konkurrenzreaktionen zur Wasserstoffabsorption [30, 31].

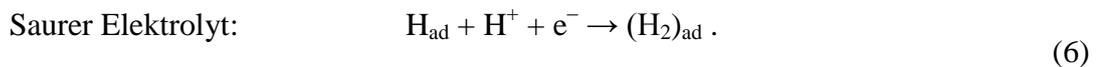
Volmer-Reaktion:



Absorption:



Heyrovsky-Reaktion:



Tafel-Reaktion:

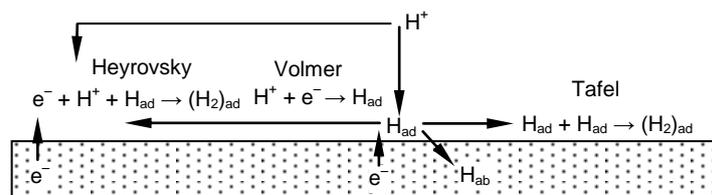


Abbildung 3: Reaktionen bei der kathodischen Beladung von Metallen in sauren Lösungen; angelehnt an [31, S. 73].

Für den Fluss J_{diff} von Wasserstoffatomen in das Metall ergibt sich mit dem Bedeckungsgrad θ_{ad} , der Wasserstoffkonzentration c_0 unmittelbar unter der Metalloberfläche und den Konstanten der Absorptions- bzw. Desorptionsrate k_{abs} bzw. k_{des} [32]

$$J_{\text{diff}} = k_{\text{abs}} \theta_{\text{ad}} - k_{\text{des}} c_0 (1 - \theta_{\text{ad}}). \quad (8)$$

Der Bedeckungsgrad durch adsorbierten atomaren Wasserstoff hängt unter anderem von der Geschwindigkeit der Volmer-, Tafel- und Heyrovsky-Reaktion und der Eindiffusion ins Metall ab [31]. Mit Rekombinationshemmern, wie CN^- (Zyanide), CNS^- (Rhodanide), I^- (Iodide), CS_2 (Karbosulfide), CO (Karbonmonoxide) und As_2O_3 (Arsentrioxide), können die Rekombinationsreaktionen erschwert und der atomare Wasserstoffeintrag in das Metall erhöht werden [Zakrocymski, in: 33]. Auch Thioharnstoff $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ wird häufig dazu verwendet, um bei der elektrochemischen Wasserstoffbeladung in alkalischen und sauren Elektrolyten eine erhöhte Wasserstoffadsorption zu erreichen. Thioharnstoff wird an den Oberflächen der Kathode und Anode adsorbiert:



Die Adsorption der Thioharnstoffmoleküle an der Metalloberfläche erfolgt über Bindungen zwischen Schwefel und Oberflächenmetallatomen (M). Die Aminogruppe ($-\text{NH}_2$) des Thioharnstoffs ermöglicht eine katalytische Reaktion. Es wird vermutet, dass die Aminogruppe als Brückenbindungsligand zu freien Wasserstoffprotonen zu einem beschleunigten Volmer-Prozess führt [34]. Nach der Adsorption von Thioharnstoff auf der Probenoberfläche wird die Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion zwischen dem atomaren Wasserstoff und dem Metall erhöht, und sowohl die Tafel- als auch die Heyrovsky-Reaktion werden gehemmt [31].

2.3 Wasserstoffversprödung

2.3.1 Verzögerte Rissbildung

Der Begriff „Wasserstoffversprödung“ impliziert sowohl die Beeinflussung mechanischer Kennwerte durch Wasserstoff als auch das Versagen von Bauteilen, welche bei den auftretenden Spannungen ohne Wasserstoffeinfluss nicht oder deutlich verzögert versagen würden [35]. Troiano [36] untersuchte Rissbildung und Risswachstum an hochfesten Zugproben bei verschiedenen konstanten Lasten und Wasserstoffkonzentrationen. Bei wasserstoffbeladenen Proben treten Brüche erst ab einem kritischen Spannungswert auf, welcher von der Wasserstoffkonzentration in der Probe abhängig ist. Der wasserstoffinduzierte Bruch setzt zeitverzögert nach der Lastaufprägung ein; es stellt sich eine bestimmte Inkubationszeit ein. Die Inku-

bationszeit ist merklich vom Wasserstoffgehalt und den wirkenden Spannungen an der Probe abhängig und sinkt mit zunehmender Wasserstoffkonzentration bzw. Spannung. Durch Diffusion reichert sich Wasserstoff in Zonen mit hohen dreiachsigen Spannungen an. Wird nach einer bestimmten Zeit (Inkubationszeit) eine kritische Konzentration überschritten, so kommt es zur Rissinitiierung bzw. ein Riss beginnt bei unveränderten mechanischen Lasten zu wachsen [35-38].

Die diffusionskontrollierte Konzentrationsänderung in mechanisch belasteten Zonen hängt vom lokalen Spannungszustand ab [36, 39]. Der Gradient des chemischen Potentials μ bei einer bestimmten Temperatur T ist die treibende Kraft für einen Stoffstrom J ; dies fasste Fick (1855) in sein erstes Ficksches Gesetz [39, 40]:

$$J = -Mc \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{(c,T)}. \quad (10)$$

In (10) ist M ein Maß für die Beweglichkeit des Wasserstoffs und c die Wasserstoffkonzentration im Substrat. Im räumlichen Fall wird der Stoffstrom als Vektor geschrieben [39, 40]

$$\mathbf{J} = -Mc \nabla \mu_{(c,T)}. \quad (11)$$

Das chemische Potential setzt sich aus dem temperaturabhängigen chemischen Potential $\mu_{0(T)}$ bei der Standardkonzentration c_0 , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T und der Konzentration c an Wasserstoff im Substrat zusammen [39]

$$\mu = \mu_{0(T)} + RT \ln \left(\frac{c}{c_0} \right). \quad (12)$$

Für den Stoffstrom ergibt sich mit $\nabla \mu$ [39]

$$\mathbf{J} = -MRT \nabla c. \quad (13)$$

Mit dem Diffusionskoeffizienten $D = MRT$ als temperaturabhängigem Maß für die Mobilität der Wasserstoffatome im Substrat lautet das erste Ficksche Gesetz [39]

$$\mathbf{J} = -D \nabla c. \quad (14)$$

Aus dem Massenerhaltungsgesetz [41] leitet sich das zweite Ficksche Gesetz für die zeitabhängige Konzentrationsänderung des Wasserstoffs im Substrat ab

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J} = D \nabla^2 c. \quad (15)$$

Werden Wechselwirkungen zwischen Spannungsfeldern und gelösten Wasserstoffatomen berücksichtigt, so ändert sich die Definition des chemischen Potentials. Dieses wird durch den hydrostatischen Spannungsanteil p_σ beeinflusst ($p_\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$) und verändert sich zu [39]

$$\mu = \mu_{0(T)} + RT \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) - p_\sigma V_H. \quad (16)$$

In (16) ist V_H das partielle molare Volumen von Wasserstoff in der festen Lösung des Substrats, $V_H = \partial V / \partial n_H$ [31]. Für den Stoffstrom ergibt sich [39]

$$\mathbf{J} = -D\nabla c + \frac{DV_H}{RT} c \nabla p_\sigma. \quad (17)$$

Der Stoffstrom wird durch den hydrostatischen Spannungsanteil beeinflusst, und für die Änderung der Konzentration über die Zeit ergibt sich [39]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J} = D\nabla^2 c - \frac{DV_H}{RT} \nabla c \nabla p_\sigma - \frac{DV_H}{RT} c \nabla^2 p_\sigma. \quad (18)$$

Durch die Spannungsgradienten kommt es zu einer Anreicherung an Wasserstoff in Zonen mit großem hydrostatischen Spannungsanteil. Wird eine für die auftretende Spannung kritische Wasserstoffkonzentration überschritten, so tritt Rissbildung ein bzw. ein Riss wird wachstumsfähig [35-38]. Die Inkubationszeit, d. h. jene Zeit, bis die kritische Wasserstoffkonzentration erreicht wird, hängt von den Spannungsgradienten und den Konzentrationsrandbedingungen ab. Liegen in der Probe hohe Wasserstoffgrundgehalte vor, so ist diese Zeit verkürzt [36, 42, 43]. Wo an der Probe die Rissbildung startet, hängt von den sich überlagernden makroskopischen und mikroskopischen Spannungen und vom Wasserstoffkonzentrationsprofil ab. Der Prozess der Wasserstoffversprödung verläuft über mehrere Schritte [35]:

- Während der Materialherstellung oder während der Bauteilnutzung kommt es zum Wasserstoffeintrag in das Gefüge.
- Wasserstoffatome diffundieren im Gitter und lagern sich in Fallen an, welche den Atomen energetisch günstigere Positionen als interstitielle Plätze bieten. Die Wasserstoffverteilung im Gitter und in Fallen wird durch die Diffusion, innere Spannungen, Fallenenergien und durch Wasserstoffbeladerandbedingungen festgelegt.
- Treten im Betrieb oder bei Umformprozessen makroskopische oder lokale Spannungs- bzw. Verzerrungsfelder auf, so diffundiert Wasserstoff in stärker verzerrte Gefügezonen.
- Wird eine zur Spannung korrespondierende Wasserstoffkonzentration überschritten, so kommt es zur Rissbildung bzw. ein Riss wird wachstumsfähig. Die Zeitdauer, bis diese kritische Konzentration erreicht wird, hängt von der Wasserstoffdiffusion und damit von der Wasserstoffverteilung, dem Spannungszustand und dem Diffusionskoeffizienten ab.

Der Riss wächst häufig nicht schlagartig, sondern intervallweise. Wasserstoff reichert sich in der plastischen Zone vor der Rissspitze und im nahen elastischen Feld rund um den Riss an und entwickelt dort seine schädigende Wirkung, sodass der Riss ein Stück weiterwachsen kann. Hat der Riss die mit Wasserstoff angereicherte Materialzone durchbrochen, so kann ein vorübergehender Rissstopp auftreten. Infolge des Risswachstums kommt es zu einer Umlagerung der mechanischen Spannungen, sodass Wasserstoffatmosphären zur neu positionierten Rissspitze diffundieren. Ist an der Rissspitze die Wasserstoffanreicherung erneut auf ein kritisches Maß gestiegen, so wächst der Riss weiter.

2.3.2 Internal Hydrogen Embrittlement (IHE)

Abbildung 4 a und b zeigen schematisch einen Ausschnitt um eine makroskopische Kerbe einer belasteten Probe. Beim IHE liegt in der Probe Wasserstoff vor, welcher vor der Belastung in die Probe eingebracht wurde. Der Probe wird während der mechanischen Belastung kein zusätzlicher Wasserstoff zugeführt. Fehlen Effusionsbarrieren (wie etwa Zinkschichten [28]), so kann Wasserstoff über die Oberfläche an die Atmosphäre effundieren. Durch die mechanische Belastung kommt es zu einer makroskopischen Spannungsverteilung σ_{makr} und damit im Bereich der Kerbe zu einer Spannungsüberhöhung (Abbildung 4 a). Durch die Spannungsüberhöhung kommt es zu einer Wasserstoffdiffusion in Richtung der Kerbe, die Wasserstoffverteilung wird verändert. Im Spannungsfeld der Kerbe kommt es zu Wasserstoffanreicherungen, was zur Ausbildung von Rissen führen kann. An Inhomogenitäten (Einschlüsse, große Ausscheidungen, Mikrorisse im Gefüge oder an der Oberfläche) überlagern sich makroskopische und lokale (σ_{lok}) Spannungen. Dadurch kommt es um die Inhomogenitäten zu einer Konzentrationserhöhung, welche zur wasserstoffinduzierten Rissbildung führen kann (Abbildung 4 b) oder das Wachstum eines Risses erleichtert [29, 37].

2.3.3 Hydrogen Environment Embrittlement (HEE)

Abbildung 4 c und d zeigen symbolisch eine Biegeprobe in einem wasserstoffbildenden Medium, welche durch ein Biegemoment belastet ist. HEE kennzeichnet sich dadurch aus, dass kontinuierlich Wasserstoff aus der Umgebung der unter mechanischer Spannung stehenden Probe angeboten und von dieser absorbiert wird. Der Wasserstoffstrom verläuft von der Oberfläche ins Probeninnere. Schädigung bei HEE entsteht wie bei IHE durch erleichtertes Risswachstum von oberflächlichen Mikrorissen und durch wasserstoffbedingte Rissbildung an

inneren Kerben. An der Probenoberfläche liegen Mikrorisse bzw. Mikrokerben vor, welche einerseits durch deren Oberfläche einen Wasserstoffeintrag in die Probe ermöglichen und andererseits lokal hohe Spannungen an der Kerbspitze aufweisen (Abbildung 4 c). Wird an inneren Kerben oder an Oberflächenrissen eine zur Spannung korrespondierende kritische Wasserstoffkonzentration erreicht, so kommt es zur Rissbildung bzw. zum Risswachstum (Abbildung 4 d) [29, 37].

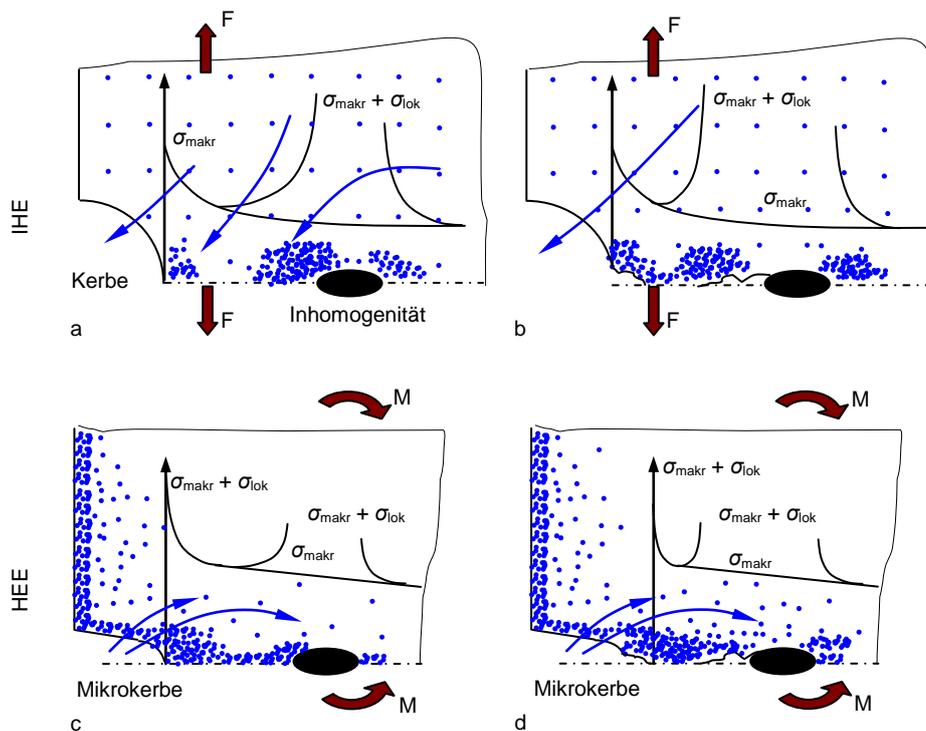


Abbildung 4: Diffusionsvorgänge bei IHE und HEE; angelehnt an [37, S. 176]. Bei IHE liegt Wasserstoff vor der Belastung im Bauteil vor und reichert sich an Orten hoher Spannung an (a). Bei HEE wird Wasserstoff vom Bauteil während der Belastung aus der Umgebung aufgenommen (c). Nach dem Risswachstum bzw. der Rissbildung diffundiert Wasserstoff in die neu positionierten Spannungsfelder (b und d).

2.4 Schädigungsmechanismen durch Wasserstoff

2.4.1 Drucktheorie

Zapffe und Sims [44] publizierten 1941 eine Schädigungstheorie, welche auf der Rekombination von atomarem zu molekularem Wasserstoff in Gefügehohlräumen basiert. Wasserstoff diffundiert atomar im Gefüge. An Fehlstellen wie Poren oder Mikrorissen kommt es durch Rekombination zu einem hohen Wasserstoffpartialdruck. Mit dem Sieverts-Gesetz kann der Zusammenhang zwischen dem im Gitter gelösten atomaren Wasserstoff mit der Konzentration c_H und dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} infolge rekombinierten Wasserstoffs an der Pha-

sengrenze Gitter/Hohlraum angegeben werden ($K(T)$ ist eine temperaturabhängige Konstante):

$$c_H^2 = K(T)p_{H_2}. \quad (19)$$

Der quadratische Zusammenhang zwischen Konzentration und Partialdruck zeigt, dass sich in Hohlräumen hohe Partialdrücke einstellen können. Durch den Druck entstehen um Hohlräume dreiaxige Spannungszustände, welche sich mit Eigen- und makroskopischen Spannungen überlagern können. Je nach Duktilität des Werkstoffes führen die hohen dreiaxigen Spannungszustände zu sprödem Versagen oder die Spannungsspitzen können durch plastisches Fließen abgebaut werden. Blasen, Flocken und Fischaugen (kreisförmige Sprödbuchbereiche durch hohen dreiaxigen Spannungszustand) weisen auf ein Versagen durch hohe Wasserstoffpartialdrücke hin [19].

2.4.2 Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP)

Beim HELP-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass ein wasserstoffinduziertes Versagen durch lokal erleichterte Plastizität eintritt. Lokalisierte Plastizität wird auf die inhomogene Verteilung von Wasserstoff im Gefüge zurückgeführt [45-47]. Durch Spannungsgradienten ist die Wasserstoffverteilung inhomogen, und es kommt zu einer vermehrten Anreicherung in Zugspannungsfeldern, die lokal zu einer Verringerung der Fließspannung führt; der Bruchprozess ist ein plastischer Verformungsvorgang [46].

Für die wasserstoffbedingte Abnahme der Fließspannung gibt es mehrere Erklärungen. Matsui et al. [48] vermuten, dass Wasserstoffanreicherungen im Kern von Schraubenversetzungen die Peierls-Spannung verringert. Damit wird die Nukleationsrate von Doppelkinken und folglich die Mobilität von Schraubenversetzungen erhöht [48]. Dass Wasserstoff die Peierls-Spannung verringert, konnten Lu et al. [49] mit *ab initio*-Rechnungen an Aluminium nachweisen. Es zeigte sich, dass Wasserstoff die Stapelfehlerenergie und die Peierls-Spannung von Schrauben-, Stufen- und gemischten Versetzungen verringert. Für Schraubenversetzungen in Aluminium berechneten Lu et al. [49] ohne Wasserstoff eine Peierls-Spannung von 254 MPa, bei einem Wasserstoffanteil von etwa 4 at% betrug die Peierls-Spannung nur mehr 1,7 MPa.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Abnahme der Fließspannung fanden Sofronis und Birnbaum [45] und Chateau et al. [50], welche die Wechselwirkungseffekte zwischen Stufenversetzungen mit wasserstoffangereicherten Spannungsfeldern mit Hilfe der Elastizi-

tätstheorie berechneten. Die elastische Dilatationsenergie durch den Einbau eines Wasserstoffatoms in ein Spannungsfeld einer Versetzung ist

$$W_{\text{int}}(\vec{r}) = -\frac{1}{3} \sigma_{\text{kk}}(\vec{r}) \Delta v. \quad (20)$$

Δv ist die Volumendilatation des Matrixgitters durch den Einbau eines Wasserstoffatoms und σ_{kk} die Summe der Hauptspannungen an einem Punkt im Verzerrungsfeld. Die Wasserstoffkonzentration $c(\vec{r})$ im Spannungsfeld einer Versetzung ist unter Berücksichtigung der Dilatationsenergie

$$c(\vec{r}) = \frac{c_{\infty}}{\frac{c_{\infty}}{N_L} + \left(1 - \frac{c_{\infty}}{N_L}\right) \exp\left(\frac{W_{\text{int}}(\vec{r})}{kT}\right)}, \quad (21)$$

dabei ist c_{∞} die Wasserstoffkonzentration in der spannungsfreien Matrix, N_L die molare Menge an interstitiellen Plätzen für Wasserstoff im Einheitsvolumen, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Für die Schubspannung τ , die unter Einfluss von Wasserstoff eine Versetzung auf eine andere Versetzung mit gleichem Burgersvektor \mathbf{b} ausübt, folgt:

$$\tau = \tau_D + \tau_H = \tau_D - \frac{\mu_S}{2\pi(1-\nu)} \frac{V_H}{N_A} \int_S c(r, \phi) \frac{\sin 2\phi}{r} dr d\phi. \quad (22)$$

In (22) ist μ_S ist der Schubmodul, ν die Querkontraktionszahl, V_H das partielle molare Volumen von Wasserstoff, N_A die Avogadro-Zahl und τ_D die wirkende Schubspannung zwischen den Versetzungen ohne Einfluss von Wasserstoffatmosphären. S ist die Kreisfläche senkrecht zur Versetzungslinie, welche den Einzugsbereich für Wasserstoff in das Verzerrungsfeld der Versetzung beschreibt [45]. Der Radius dieser Kreisfläche beträgt nach Tien et al. [51] etwa $30|\mathbf{b}|$. Die durch die Einlagerung von Wasserstoffatomen im Verzerrungsfeld einer Versetzung entstehende Volumendilatation verringert die resultierenden Spannungen und damit die Interaktionskräfte zwischen den Versetzungen. Nach (22) wirkt τ_H der Schubspannung, die eine Versetzung auf eine andere bei deren Annäherung ausübt (τ_D), entgegen und vermindert die effektive resultierende Schubspannung τ .

Während der Versetzungsbewegung kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und anderen Defekten, sodass sich die Spannungsfelder und damit die Dilatationsenergie W_{int} sowie die Wasserstoffkonzentration c verändern. Nähert sich bspw. in Abbildung 5 die Versetzung 1 der Versetzung 2 (gleicher Burgersvektor), so verstärkt sich das Verzerrungsfeld an der Versetzung 2 unterhalb der Gleitebene, was zu einer Wasserstoffanreicherung führt und $|\tau_H|$ erhöht; es kommt nach (22) zu einer vermehrten Abschwächung der resultierenden Schubspannung.

Den Berechnungen von Sofronis und Birnbaum [45] und Chateau et al. [50] zufolge verringert Wasserstoff damit die Schubkraft, die eine sich annähernde Versetzung auf eine andere Versetzung ausübt. Wechselwirkungskräfte zwischen Versetzungen, Punktdefekten und anderen Spannungsfeldern werden durch Wasserstoff verringert, die Fließspannung nimmt ab. Mit den Überlegungen von Matsui et al. [48] und Lu et al. [49] sowie Sofronis und Birnbaum [45] und Chateau et al. [50] kann über die Abnahme der Peierls-Spannung bzw. über die Abnahme der Interaktionskräfte zwischen Versetzungen und Spannungsfeldern erklärt werden, warum die Fließspannung durch Wasserstoff abnimmt. Ob infolge verringerter Fließspannung das Vereinigen von Mikroporen oder das Zusammenschließen von Versetzungen (Stroh-Mechanismus) der entscheidende Bruchmechanismus ist, bleibt nach Birnbaum et al. [47] eine offene Fragestellung.

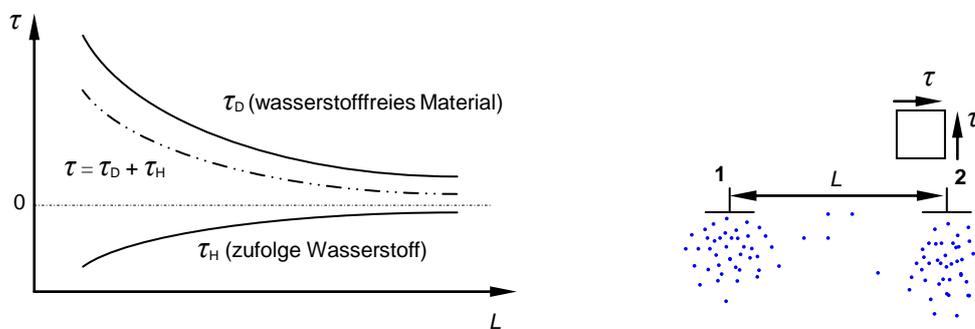


Abbildung 5: Schubspannung auf Versetzung 2 durch Versetzung 1 infolge des Wasserstoffs; angelehnt an [45, S. 59]. Beide Versetzungen haben den gleichen Burgersvektor und die gleiche Gleitebene. L ist der Abstand zwischen den Versetzungen und τ ist die Schubspannung, welche die Interaktionskraft zwischen den Versetzungen bestimmt.

2.4.3 Adsorptionstheorie und Dekohäsionstheorie

Petch [52] berichtete 1955 über die Abnahme der Oberflächenenergie infolge Adsorption von Wasserstoff und geht davon aus, dass durch die verringerte Oberflächenenergie die zum Erweitern eines Risses der Länge L notwendige Zugspannung σ_{krit} verringert wird

$$\sigma_{\text{krit}} = (2E\gamma / \pi L)^{1/2}. \quad (23)$$

E ist der Elastizitätsmodul und γ die Oberflächenenergie. Petch [52] führt die Abnahme von γ durch Wasserstoff auf die Gibbsche Adsorptionsgleichung zurück, welche die Änderung der Oberflächenenergie durch die Änderung des chemischen Potentials μ infolge Adsorption einer bestimmten Anzahl an Molekülen Γ pro Fläche beschreibt

$$-d\gamma = \Gamma d\mu. \quad (24)$$

Für dissoziierenden molekularen Wasserstoff gibt Petch [52] die Oberflächenenergieänderung infolge Adsorption mit dem Wasserstoffgasdruck p_{H_2} und einer Konstante A an

$$\gamma = \gamma_0 - 2\Gamma kT \ln(1 + (Ap_{\text{H}_2})^{1/2}). \quad (25)$$

Jiang und Carter [53] konnten mit *ab initio*-Rechnungen nachweisen, dass die Oberflächenenergie γ für verformungsfreies Risswachstum in Abhängigkeit vom Besetzungsgrad Θ der (1 1 0) Ebene im krz Eisengitter von $2,43 \text{ Jm}^{-2}$ ($\Theta = 0$) nahezu linear auf $0,46 \text{ Jm}^{-2}$ ($\Theta = 1$) abfällt.

Das Dekohäsionsmodell von Troiano [36] und Oriani [38] beruht auf der Verringerung der Kohäsionskraft zwischen den Eisenatomen durch Wasserstoff. Beide Autoren gehen davon aus, dass Wasserstoff eher die atomare Trennung im Eisengitter als die plastische Deformation fördert. Den Zusammenhang zwischen der atomaren Kohäsionskraft F_{H} und der Oberflächenenergie γ definiert Oriani [38] folgendermaßen:

$$\frac{n}{2} \int_{z_0}^{\infty} F_{\text{H}}(z) dz = \gamma. \quad (26)$$

Darin ist n die Anzahl an Atomen je Einheitsfläche und z der Abstand der Atome von der Gleichgewichtslage z_0 . Oriani [38] vermutet, dass $F_{\text{H}}(z)$ mit zunehmender Wasserstoffkonzentration sinkt. Damit ist die erforderliche Energie für das Auftrennen der atomaren Bindungen und folglich die Oberflächenenergie verringert. Francis et al. [54] analysierten *ab initio* die Abnahme der Kohäsionskräfte in Aluminium durch Wasserstoff. Wasserstoff führt im Aluminiumgitter zu einer Verschiebung der Elektronen in Richtung der Wasserstoffatome und zu einer Verschiebung der Elektronen vom s-Orbital in p- und d-Orbitale im Aluminiumatom, was zur Abnahme der Gitterfestigkeit führt [54].

Oriani [38] beschreibt das Risswachstum unter Annahme eines ebenen Verzerrungszustands an der Rissspitze. Risswachstum findet dann statt, wenn die auftretende Zugspannung an der Rissspitze σ_{k} die ertragbare Spannung σ_{krit} überschreitet:

$$2\sigma(L/\rho_{\text{r}})^{1/2} = \sigma_{\text{k}} > \sigma_{\text{krit}} = nF_{\text{H}}(c_{\text{H}}). \quad (27)$$

Die Kohäsionskraft je Atom F_{H} ist eine Funktion der Wasserstoffkonzentration an der Rissspitze. In (27) ist L die Risslänge, σ die makroskopische Spannung und ρ_{r} der Krümmungsradius an der Rissspitze. Durch die Verringerung der Kohäsionskraft F_{H} durch Wasserstoff tritt Risswachstum bereits bei geringeren makroskopischen Spannungen auf. Oriani [38] erklärt die Festigkeitsabhängigkeit der Versprödungsneigung damit, dass bei Stählen mit geringer Festigkeit ρ_{r} aufgrund guter plastischer Verformbarkeit groß und damit σ_{k} gering ist; die ertragbare Spannung σ_{krit} wird erst bei hohen Wasserstoffkonzentrationen überschritten. Bei

hochfesten Stählen nimmt hingegen ρ_t aufgrund geringerer Verformbarkeit kleine und damit σ_k hohe Werte an, sodass σ_{krit} bereits bei geringen Wasserstoffkonzentrationen erreicht wird. Zusätzlich ist die hydrostatische Spannung bei geringem Krümmungsradius an der Rissspitze groß, damit kommt es rascher zu einer höheren Wasserstoffkonzentration an der Rissspitze, was $F_H(c_H)$ bzw. σ_{krit} noch mehr verringert.

Über die Relevanz der verschiedenen Schädigungsmechanismen zur Erklärung der Wasserstoffversprödung und fraktographischer Erscheinungen gibt es in der Literatur noch keinen generellen Konsens. Nagumo [55, S. 597] schreibt diesbezüglich:

“Elucidating the mechanism of HE is a difficult task because HE appears in various forms and there is a lack of tools for direct observation of hydrogen in the fracture process. (...) The dominating mechanism may differ from case to case, but there may be a consensus that plasticity is strongly involved in HE.”

Über die fehlende Klarheit bezüglich der Schädigungsmechanismen schreibt Birnbaum [56, S. 480]:

“No single mechanism can account for the failures associated with hydrogen embrittlement. Indeed, even in a single metal-hydrogen system, several failure mechanisms can operate, depending on the stress intensity, the amount of hydrogen in the system, hydrogen diffusivity, and the rate at which the crack is driven.”

2.5 Wasserstofffallen

Wasserstofffallen sind Bereiche im Gefüge bzw. im Kristallgitter, welche für Wasserstoff eine höhere Bindungsenergie aufweisen als die Zwischengitterplätze und damit die Kinetik der Wasserstoffdiffusion im Gefüge beeinflussen. Pressouyre [57] befasst sich mit der Charakterisierung von Wasserstofffallen in Stahl und unterscheidet attraktive und physikalische bzw. reversible und irreversible Fallen.

Attraktive Fallen: Dies sind Bereiche im Gefüge mit erhöhter Wasserstoffanreicherung, hervorgerufen durch eine Triebkraft zur Diffusion in Richtung dieser Zonen. Triebkräfte für die lokale Anreicherung können Temperaturgradienten, mechanische Spannungsgradienten, elektromagnetische Feldgradienten bzw. allgemein Gradienten im chemischen Potential sein. Temperaturgradienten führen zu Diffusionsströmen und verändern lokal die Löslichkeit sowie die Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs. Rissspitzen, kohärente und teilkohärente Ausscheidungen und Korngrenzen, Versetzungen u. dgl. bauen Spannungsfelder auf und verursachen eine spannungsgetriebene Wasserstoffdiffusion. In Übergangsmetallen, wie etwa Eisen, gibt das Wasserstoffatom sein Elektron an das Elektronengas des Metalls ab und diffundiert als Ion (H^+). Vor allem durch Legierungselemente, die im Periodensystem links von Eisen liegen,

kommt es zu inhomogenen Elektronen- und Ladungsverteilungen und damit zu elektromagnetischen Feldgradienten, welche Kräfte auf das Wasserstoffion ausüben [57].

Physikalische Fallen: Hier lagert sich Wasserstoff nicht wie bei attraktiven Fallen durch eine Triebkraft, sondern durch statistische Diffusion in Potentialmulden im Gitter ein, die dem Wasserstoffatom einen energetisch günstigeren Zustand anbieten. Physikalische Fallen können nach Pressouyre [57] Großwinkelkorngrenzen, inkohärente Phasengrenzen von Ausscheidungen, Poren u. dgl. sein. Im Gefüge treten Mischformen aus physikalischen und attraktiven Fallen auf. Eine Stufenversetzung wirkt bspw. durch ihr Spannungsfeld einerseits als attraktive Falle und andererseits im gestörten Versetzungskern als physikalische Falle mit einer Potentialmulde.

Reversible und irreversible Fallen: Fallen können nach ihrer Reversibilität unterschieden werden. Nach Pressouyre [57] wirken *irreversible Fallen* nur als Senken für Wasserstoff. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wasserstoffatom bei einer bestimmten Temperatur die Fallenaktivierungsenergie $|\Delta G_{\text{L(irr)}}|$ überwinden kann, ist gering (Abbildung 6), die Effusionsrate aus der Falle ebenfalls. Anders ist dies bei *reversiblen Fallen*. Diese Fallen wirken aufgrund der geringeren Fallenaktivierungsenergie als Wasserstoffquellen und Senken. Die Fallenaktivierungsenergie $|\Delta G_{\text{L(rev)}}|$ kann das Wasserstoffatom bspw. über eine Vielzahl an Potentialsprüngen über jeweils geringere Potentialstufen überwinden (Abbildung 6) [57]. Reversible und irreversible Fallen unterscheiden sich bzgl. ihrer Fähigkeit, mit interstitiell gelöstem Wasserstoff im Gleichgewicht zu stehen. Für irreversible Fallen stellt sich kein Gleichgewicht mit interstitiell gelöstem Wasserstoff ein – wird die Menge an interstitiell gelöstem Wasserstoff verringert, so sinkt die Menge an in Senken gebundenem Wasserstoff nicht. Anders ist dies bei reversiblen Fallen; deren Quelle-Senke-Wirkung stellt ein Gleichgewicht zwischen in Fallen gebundenem und interstitiell gelöstem Wasserstoff sicher [58].

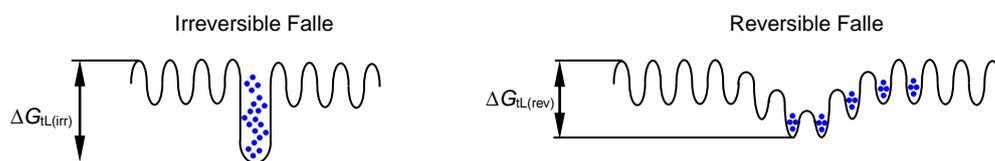
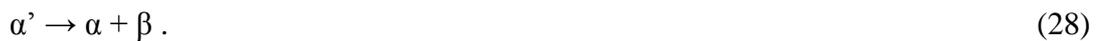


Abbildung 6: Definition irreversibler und reversibler Wasserstofffallen; angelehnt an [57, S. 1571].

Reversible Wasserstofffallen sind allgemein Fallen geringer Bindungsenergie und können u. a. durch Substitutionsatome im Kristallaufbau, durch Versetzungen, Ausscheidungen, Kleinwinkelkorngrenzen oder Zwillingsgrenzen entstehen. Irreversible Wasserstofffallen sind

Fallen mit hoher Bindungsenergie, die sich ebenfalls durch Ausscheidungen, Großwinkelkorn Grenzen oder Poren im Gefüge ergeben können [57, 59].

Die Bildung von als reversible oder irreversible Fallen fungierenden Ausscheidungen kann während der Abkühlung des Materials stattfinden. Mikrolegierungselemente liegen in der Austenitphase häufig gelöst im Mischkristallsystem vor. Sinkt die Temperatur, so nimmt die Löslichkeit für das Legierungselement in der Matrix ab und es entsteht ein metastabiler, übersättigter Mischkristall α' . Es kommt zur Bildung einer mehr oder minder stabilen Ausscheidungsphase β und einer näher dem Gleichgewichtszustand befindlichen festen Lösung α



Die Ausscheidungsphase β unterscheidet sich in der chemischen Zusammensetzung von der Matrix, und die Bildung von β verläuft diffusionsgesteuert [40]. Ausscheidungen können sich kohärent, teilkohärent und inkohärent zur Matrix ausbilden, wie in Abbildung 7 dargestellt.

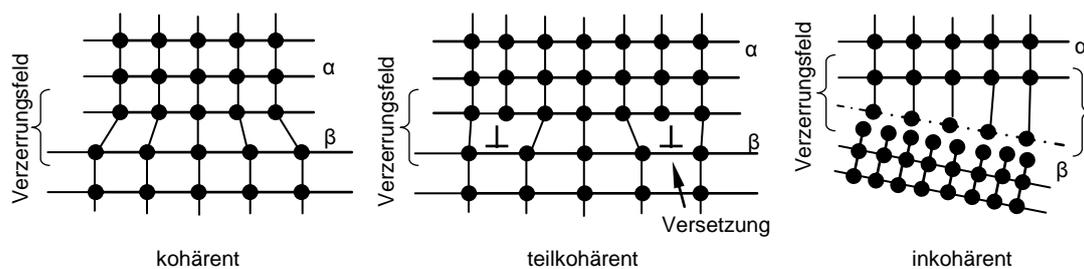


Abbildung 7: Kohärente, teil- und inkohärente Ausscheidungsphase β in der Matrix α ; angelehnt an [40, S. 144-147].

Bei *kohärenten* Ausscheidungen setzen sich die Gitterebenen der Matrix in der Ausscheidung fort. Elastische Verzerrungsfelder kompensieren Unterschiede der Gitterparameter zwischen Matrix und Ausscheidung. Bei *teilkohärenten* Ausscheidungen ist der Gitterparameterunterschied teilweise zu groß; die wachsenden Kohärenzspannungen können nicht mehr über Verzerrungen allein kompensiert werden, sondern es werden Versetzungen in die Grenzfläche eingebaut. Bestimmte Bereiche teilkohärenter Ausscheidungen können die Orientierungsbeziehungen aufrechterhalten und sind von Verzerrungsfeldern umgeben; in anderen Bereichen enden die Gitterebenen an der Grenzfläche Ausscheidung/Matrix. *Inkohärente* Ausscheidungen haben im Vergleich zur Matrix eine andere Kristallstruktur oder eine andere Orientierung bei gleicher Kristallstruktur. Die Grenzfläche Ausscheidung/Matrix wird zu einer Phasengrenze ähnlich einer Großwinkelkorn Grenze. Unabhängig davon, ob die Ausscheidung kohärent, teil- oder inkohärent vorliegt, bildet sich um die Ausscheidung ein Spannungs- bzw. Verzerrungsfeld aus [40, 60].

Die reversible Fallenwirkung von Ausscheidungen ergibt sich vorwiegend durch die Anreicherung von Wasserstoff im Spannungs- bzw. Verzerrungsfeld um Ausscheidungen. Bei inkohärenten Ausscheidungen erfolgt die Anreicherung zusätzlich an der Phasengrenze Matrix/Ausscheidung mit höherer Bindungsenergie; die Phasengrenze inkohärenter Ausscheidungen kann als irreversible Falle fungieren [57, 61-64]. Auch die irreversible Einlagerung von Wasserstoff in Ausscheidungen wird vermutet [61, 65] (siehe dazu 2.8). Die Senkenwirkung irreversibler Wasserstofffallen fixiert Wasserstoff und verhindert die Loslösung der Wasserstoffatome von der Falle. Sobald irreversible Fallen gesättigt sind, verlieren sie ihre Senkenwirkung. Werden bspw. als irreversible Fallen wirkende Phasengrenzen von Ausscheidungen vollständig gefüllt, verlieren diese ihre Fallenwirkung. Durch das die Ausscheidung umgebende Spannungs- bzw. Verzerrungsfeld können vollständig gefüllte Ausscheidungen aber weiterhin als reversible Fallen fungieren.

2.6 Mechanische Testverfahren zur Feststellung der Wasserstoffversprödungsneigung hochfester Stähle

Verarbeiter hochfester Automobilstähle verwenden eine Vielfalt an mechanischen Versuchen zur Feststellung der Wasserstoffversprödungsneigung von Stählen. Zur Charakterisierung der Versprödungsneigung wird meist eine Kombination aus IHE- und HEE-Versuchen angesetzt, d. h. es werden Versuche an wasserstoffvorbeladenen Proben oder in wasserstoffbildenden Medien durchgeführt.

Zeitstandversuche bezüglich IHE und HEE ziehen meist die Zeit bis zum Versagen einer Probe als Versprödungsmaß heran. Häufig werden statische Versuche durchgeführt; dazu wird eine konstante Dehnung oder Last aufgebracht. Proben sind bspw. elastisch oder plastisch verspannte Dreipunkt- oder Vierpunktbiegeproben, plastisch verformte und verspannte Bügelproben, tiefgezogene Näpfe, Lochzugproben oder Kerbzugproben. Kommt es bei dehnungsgesteuerten Versuchen zur Rissbildung oder bei langen Versuchszeiten zur Spannungsrelaxation, so kann eine Verringerung der wirkenden Spannungen und Dehnungen auftreten. Bei Versuchen mit konstanter Last tritt dieser Entlastungseffekt bei der Rissbildung nicht auf, sondern mit abnehmendem Querschnitt infolge von Risswachstum steigt die Spannung an. Belastungsversuche mit unterschiedlichen Lasten sind meist bauteilbezogen und orientieren sich an Betriebsfestigkeitsversuchen. Diese erfolgen vorwiegend zur Feststellung der Veränderung der ertragbaren Schwingspielzahl unter Wasserstoffeinfluss an fertigen Bauteilgeometrien.

Um den Einfluss des Wasserstoffs auf die mechanischen und bruchmechanischen Kennwerte zu erfassen, werden Zugversuche oder Langsamzugversuche (constant extension rate tests (CERT) bzw. slow strain rate tests (SSRT)) an gekerbten, ungekerbten oder angerissenen Proben durchgeführt. Die Veränderung der mechanischen Kennwerte im Zugversuch unter Wasserstoffeinfluss wird häufig neben Zeitstandversuchen als Versprödungsmaß angesehen. Wasserstoffbeladen wird *in situ* (HEE) oder vorgelagert (IHE). Die Wasserstoffbeladung für IHE- und HEE-Versuche kann aus der Gasphase, elektrochemisch oder durch wasserstoffbildende Korrosionsprozesse erfolgen. Für HEE-Versuche ist oftmals entscheidend, inwieweit das Auslagerungsmedium einer realen Anwendung entsprechen soll und ob gleichzeitig rasch eine Unterscheidung der Stähle bezüglich der Versprödungsneigung möglich ist. Die Wasserstoffbildung in HEE-Versuchen wird bspw. durch den pH-Wert der Lösung, den Sauerstoffgehalt, die Temperatur und die Strömung des Mediums beeinflusst. Als Medium für HEE-Versuche werden häufig verdünnte HCl-, H₂SO₄-, NH₄SCN- oder NaCl-Lösungen verwendet. Versuche von voestalpine zeigten, dass die Wahl des pH-Wertes in HEE-Versuchen für die Unterscheidbarkeit von Stählen relevant ist. Mit abnehmendem pH-Wert sinken die Standzeiten, bei zu geringen pH-Werten sind sie nicht mehr zu differenzieren, da alle Proben nahezu gleichzeitig versagen. Bei zu hohen pH-Werten werden die Versuchszeiten mitunter sehr lang oder es tritt überhaupt kein Versagen mehr ein.

2.7 Gefüge und Wasserstoffversprödungsneigung

Kim et al. [66] verglichen Stähle mit perlitischem Gefüge und aus angelassenem Martensit in der Festigkeitsklasse 1600 MPa. Zugversuche zeigten, dass die erreichbare Bruchspannung beim perlitischen Stahl bei gleichem diffusiblem Wasserstoffgehalt höher als beim Stahl mit einem Gefüge aus angelassenem Martensit ist. Kim et al. [66] fanden heraus, dass die Bruchspannung σ_F in den Zugversuchen beider Stähle in Abhängigkeit der diffusiblen Wasserstoffkonzentration c_H mit $\sigma_F = a \cdot c_H^b$ beschrieben werden kann. Nanninga et al. [67] untersuchten perlitische, bainitische und angelassene martensitische Stähle mit Festigkeiten zwischen 1100 MPa bis 1700 MPa. Es zeigte sich, dass bei ähnlicher Festigkeit Stähle mit bainitischem Gefüge weniger anfällig auf Wasserstoffversprödung sind als Stähle mit angelassenem martensitischem Gefüge. Einhergehend mit den Erkenntnissen von Kim et al. [66] erwies sich der perlitische Stahl bei vergleichbarer Festigkeit am wenigsten anfällig. Nanninga et al. [67] vermuten, dass sich die erhöhte Wasserstoffversprödungsresistenz von bainitischen Stählen durch eine optimale Karbid-Ferrit-Morphologie und Karbid-Ferrit-Verteilung ergibt; für perli-

tische Stähle wird angenommen, dass Zementit die Diffusivität und damit die Versprödungsneigung senkt.

Begić-Hadžipašić et al. [68] untersuchten Dualphasen- und TRIP-Stähle mit einer Festigkeit von 650 MPa. Bei beiden Stählen kam es infolge von Wasserstoff zu keinem relevanten Abfall der Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und -einschnürung nahmen jedoch bei diesen Festigkeiten bereits deutlich ab. Der Abfall der Bruchdehnung und -einschnürung war beim TRIP-Stahl geringer als beim Dualphasenstahl. Begić-Hadžipašić et al. [68] führen die erhöhte HE-Anfälligkeit vom Dualphasenstahl auf die Martensitinseln im Gefüge zurück. Der TRIP-Stahl bestand aus Ferrit, Bainit und Restaustenit. Es wird vermutet, dass der Restaustenit durch seine höhere Wasserstofflöslichkeit und geringere Härte eine bessere HE-Beständigkeit bietet [68]. Hilditch et al. [69] gehen davon aus, dass Restaustenit aufgrund seiner Wasserstofflöslichkeit als Wasserstofffalle wirkt und den Anteil an reversibel gebundenem Wasserstoff und damit die Versprödungsneigung verringert. Sojka et al. [70] vermuten, dass die Partikelform des Restaustenits die Versprödungsneigung beeinflusst.

Thiessen et al. [71] untersuchten Dualphasenstähle, Einphasenstähle mit Martensit bzw. angelassenem Martensit und Komplexphasenstähle in den Festigkeitsklassen 1000 MPa, 1200 MPa und 1400 MPa. Bei Stählen der Festigkeit 1000 MPa konnte kein Mikrostruktureinfluss bzgl. der Versprödungsneigung festgestellt werden, bei Festigkeiten größer 1000 MPa zeigte sich, dass die Versprödungsneigung bei Dualphasenstählen mit zunehmendem Martensitanteil im Gefüge erhöht wird. Angelassener Martensit in Gefügen von Dualphasenstählen erweist sich im Vergleich zu Dualphasenstählen mit Martensit als vorteilhaft. Bei einphasigen Stählen zeigen Stähle mit Gefügen aus angelassenem Martensit eine höhere Versprödungsresistenz als Stähle mit Gefügen aus Martensit. Im Vergleich zu Dualphasenstählen und Stählen mit einem Gefüge aus Martensit bzw. angelassenem Martensit weisen Komplexphasenstähle die geringste Versprödungsanfälligkeit auf.

Ronevich et al. [72] verglichen TRIP-, Dualphasenstähle und Stähle mit Gefüge aus angelassenem Martensit mit Festigkeiten von 600 MPa bis 1600 MPa. Für alle Stähle zeigte sich ein Abfall der Bruchdehnung mit zunehmendem Wasserstoffgehalt, wobei die Spannung-Dehnungskurven wasserstoffbeladener Proben den Kurven unbeladener Proben bis zum Bruch folgten. Sowohl der TRIP-Stahl als auch der Dualphasenstahl zeigten trotz der Wasserstoffbeladung vor dem Bruch plastische Verformungen, der martensitisch-angelassene Stahl versagte ohne plastische Verformung im elastischen Dehnungsbereich. Hochfeste angelassene martensitische Stähle weisen bereits bei geringen Wasserstoffgehalten einen markanten Duktilitätsverlust auf, während dabei die niederfesten TRIP- und Dualphasenstähle noch kaum einen

Wasserstoffeinfluss zeigen. Untersuchungen am Dualphasenstahl ergaben bei wasserstoffbeladenen Proben eine höhere Dichte an Poren an Martensit/Ferritgrenzen im Gleichmaß- und Einschnürbereich als bei unbeladenen Zugproben [72]. Ronevich et al. [72] vermuten, dass Wasserstoff die Kohäsion zwischen Martensit und Ferrit verringert. Auch Hilditch et al. [69] vermuten, dass sich Wasserstoff in Dualphasenstählen an der Grenze Martensit/Ferrit anreichert und Martensit/Ferritgrenzen dadurch Rissinitiierungsstellen sind [69].

Lovicu et al. [73] untersuchten Dualphasenstähle und Stähle mit einem Gefüge aus angelassenem Martensit der Festigkeiten 1200 MPa und 1400 MPa. Innerhalb einer Festigkeitsklasse zeigten Dualphasenstähle bereits bei wesentlich geringeren Wasserstoffgehalten einen Abfall der Bruchspannung als Stähle mit einem Gefüge aus Martensit. Die geringere Beständigkeit der Dualphasenstähle führen Lovicu et al. [73], ähnlich wie Ronevich et al. [72] und Hilditch et al. [69], auf die unterschiedliche Härte von Ferrit und Martensit und die Wasserstoffanreicherung an der Ferrit/Martensitgrenze zurück.

Lee et al. [74] untersuchten Stähle mit martensitischem und angelassenem martensitischem Gefüge. Bei Stählen der Festigkeitsklassen 1300 MPa und 1400 MPa kam es zu einem markanten Abfall der erreichbaren Bruchdehnungen. Bei Festigkeitsklassen unter 1200 MPa war die Bruchdehnungsverminderung deutlich geringer. Auch die Zugversuche von Moli-Sanchez et al. [75] und Lovicu et al. [76] an Stählen der Festigkeit 700 MPa bis 1500 MPa mit Gefügen aus unterschiedlich angelassenem Martensit bestätigen unter Wasserstoffeinfluss einen zunehmenden Abfall der Bruchdehnung mit höher werdender Festigkeit.

2.8 Mikrolegierungselemente und deren Ausscheidungen als Wasserstofffallen

Hinotani et al. [77] untersuchten die Fallenwirkung von Fe_3C -Karbiden in Eisen-Kohlenstofflegierungen. Feiner, semikohärenter Zementit wirkt als reversible Falle geringer Bindungsenergie. Mit zunehmender Koagulation und Vergrößerung des Zementits ergeben sich irreversible Fallen mit höheren Bindungsenergien. Auch Ausscheidungen verschiedener Mikrolegierungselemente sowie Substitutionsatome im Eisengitter können Wasserstofffallen bilden. Die Fallenenergie von Ausscheidungen hängt von der Kohärenz der Ausscheidung zur Matrix ab. Je kohärenter die Ausscheidung, desto geringer wird die Fallenenergie; die Ausscheidung wirkt als reversible Falle [61, 78, 79].

Bor: Gelöstes Bor kann die Wasserstoffadsorption auf der Metalloberfläche erschweren, verringert den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten und vermindert die Anreicherung von Wasser-

stoff an Korngrenzen [80]. Untersuchungen von Lee et al. [74] sowie Komazaki et al. [80] an Stählen mit martensitischem Gefüge zeigten jedoch, dass gelöstes Bor kaum einen Einfluss auf die Wasserstoffversprödungsneigung hat. Bruzzoni et al. [81] untersuchten die Wirkung feiner $\text{Fe}_{23}\text{C}_{8-x}\text{B}_x$ -Ausscheidungen in der Größenordnung von 20 nm bis 150 nm in martensitischen Gefügen. Diffusionsmessungen ergaben, dass feine $\text{Fe}_{23}\text{C}_{8-x}\text{B}_x$ -Ausscheidungen den Diffusionskoeffizienten kaum beeinflussen. Zugversuche zeigten, dass das Zulegieren von Bor die Abnahme der mechanischen Eigenschaften infolge des Wasserstoffeinflusses nicht verringert [81].

Titan: Pressouyre und Bernstein [58] vermuten, dass Titankarbid Wasserstoff nicht in Form von Hydriden binden, sondern die Fallenwirkung der Titankarbidpartikel wird auf eine Adsorption des Wasserstoffs auf der Oberfläche der Titankarbidpartikel zurückgeführt. Takahashi et al. [82] untersuchten mittels Atomsondentomografie die Deuteriumverteilung um wenige Nanometer große Titankarbidpartikel (NaCl-Strukturtyp) im Ferrit. Deuterium hat ähnliche chemische Eigenschaften wie Wasserstoff, jedoch eine geringere Diffusivität in Stahl. Um den in die Probe eingebrachten Wasserstoff vom Wasserstoff zu unterscheiden, welcher sich unvermeidlich in der Atmosphäre der Messkammer für die Atomsondentomografie befindet, wurde die Probe mit Deuterium beladen [82, 83]. Eine vermehrte Deuteriumanreicherung fand sich an der Breitseite der plattenförmigen Titankarbidpartikel [82]. Takahashi et al. [82] vermuten, dass sich Wasserstoff nicht im Spannungsfeld um Ausscheidungen ansammelt, sondern an der Phasengrenze und Oberfläche der Ausscheidungen selbst. An der Phasengrenze werden Versetzungskerne und an der Oberfläche Kohlenstoffleerstellen im Titankarbid als Wasserstofffallen vermutet [82]. Wei und Tsuzaki [61] gehen davon aus, dass scheibenförmiges Titankarbid bis zu einem Durchmesser von 4,2 nm und einer Dicke von 0,87 nm kohärent zur Ferritmatrix bleibt, und vermuten, dass sich Wasserstoff an (teil)kohärenten Titankarbidpartikeln vorwiegend im Kern von Versetzungen an der Phasengrenze und im elastisch verzerrten Gitter um die Ausscheidung ansammelt. Die Menge an Wasserstoff, welcher infolge (teil)kohärenter Ausscheidungen gebunden werden kann, hängt damit von der Oberfläche der Ausscheidung ab [61]. Für inkohärente Ausscheidungen wird hingegen eine Bindung des Wasserstoffs im Titankarbid vermutet. Wei und Tsuzaki [61] gehen aufgrund thermodynamischer Berechnungen davon aus, dass Titankarbid vom Typ TiC_x ($x < 1$) sind und damit Kohlenstoffleerstellen aufweisen können. Im Ferrit ausgeschiedene Titankarbidpartikel sind vorwiegend kohärent bis teilkohärent und weisen weniger Kohlenstoffleerstellen auf als im Austenit ausgeschiedene TiC_x -Teilchen; relevant ist die Wasserstoffanreicherung an der Phasengrenze und im elastisch verzerrten Gitter. Bei inkohärenten, bei hoher Temperatur ausgeschiedenen TiC_x -Partikeln lagert sich nach

Wei und Tsuzaki [61] Wasserstoff in Oktaederlücken, gebildet durch Kohlenstoffleerstellen, ein. Damit ist für die gebundene Wasserstoffmenge in inkohärenten Titankarbid das Volumen der Ausscheidung relevant. Wei und Tsuzaki [61, 84] vermuten, dass bei einer kathodischen Beladung bei Raumtemperatur inkohärente Titankarbid aufgrund der hohen Sattelpunktenergie (siehe Abbildung 11) keinen Wasserstoff aufnehmen können und daher nicht als irreversible Fallen wirken.

Vanadium: Asahi et al. [85] und Yokata und Shiraga [86] untersuchten die Wirkung von Vanadiumkarbid in martensitischen und angelassenen martensitischen Gefügen und stellten mit Wasserstoffgehaltvergleichen zwischen vanadiumfreien und mit Vanadium legierten Stählen fest, dass vanadiumhaltige Ausscheidungen [86] und Vanadiumkarbid [85] Wasserstoff binden. Malard et al. [87] untersuchten die Fallenwirkung von etwa 4 nm großen Vanadiumkarbid in einem austenitischen Fe-Mn-C TWIP-Stahl mittels SANS (small angle neutron scattering). Die Autoren vermuten aufgrund ihrer Messergebnisse, dass sich Wasserstoff vorwiegend im Vanadiumkarbid und nicht an der Phasengrenze Karbid/Matrix einlagert. Im Vanadiumkarbid können etwa 5 ppm Wasserstoff gelöst werden [87].

Niob: Wei et al. [65] verglichen die Wirkung von Titan-, Niob- und Vanadiumkarbid als Wasserstofffallen mittels thermischer Desorptionsspektroskopie. Es wurde festgestellt, dass die Menge an Wasserstoff, welcher an teilkohärenten Ausscheidungen gebunden ist, in der Reihenfolge NbC > TiC > VC sinkt. Die Wasserstoffbindung an (teil)kohärenten Niob- und Vanadiumkarbid erfolgt wie beim Titankarbid vorwiegend im elastisch verzerrten Gitter um die Ausscheidungen und im Kern von Versetzungen an der Phasengrenze [65]. Wei et al. [65] vermuten, dass hingegen bei inkohärenten Vanadium- und Niobkarbid, ähnlich wie bei Titankarbid (Vanadium-, Niob- und Titankarbid weisen NaCl-Strukturtyp auf [20]), Wasserstoff an Oktaederlücken, gebildet durch Kohlenstoffleerstellen im Gitter, gebunden wird.

Molybdän: Kim et al. [79] untersuchten die Wirkung von Chrom, Nickel, Molybdän, Silizium und Kupfer als Substitutionsatome auf den Diffusionskoeffizienten bei α -Eisen mit Wasserstofflöslichkeitsuntersuchungen in einer Sieverts-Apparatur. Es zeigte sich, dass die Legierungselemente Chrom, Molybdän und Silizium reversible Fallen bilden und die Diffusivität verringern. Ob Wasserstoff durch ein Substitutionsatom gebunden wird, hängt nach Kim et al. [79] von der chemischen Interaktion mit Wasserstoff und dem Verzerrungsfeld infolge des Substitutionsatoms im Gitter ab. Nach Lauf und Altstetter [88] ist die Fallenenthalpie eines Substitutionsatoms für gelöste Atome

$$\Delta H_t = f(A) - g(\varepsilon) . \quad (29)$$

In (29) beschreibt die Funktion $f(A)$ den Einfluss der chemischen Interaktion zwischen dem Substitutions- bzw. Matrixatom und dem Zwischengitteratom auf die Fallenthalpie, $A = \Delta H_{\text{Fe-H}} - \Delta H_{\text{Sub-H}}$. Die Funktion $g(\varepsilon)$ beschreibt den Einfluss des Atomradienverhältnisses auf die Fallenthalpie, $\varepsilon = (r_{\text{Sub}} - r_{\text{Fe}})/r_{\text{Fe}}$. Substitutionsatome mit kleinerem Atomradius als Eisen ($\varepsilon < 0$) erzeugen ein Zugverzerrungsfeld, in dem sich Wasserstoff ansammeln kann. Größere Atomradien als Eisen ($\varepsilon > 0$) führen zu einer Abstoßung des Wasserstoffs im resultierenden Druckverzerrungsfeld [79]. Gemäß den Messungen von Kim et al. [79] bilden Nickel und Kupfer als Substitutionsatome keine Fallen mit relevanter Bindungsenergie aus und sind daher als Wasserstofffallen unbedeutend. Silizium hingegen induziert trotz abstoßend wirkender chemischer Interaktion Wasserstofffallen; die Fallenwirkung des Zugverzerrungsfeldes aufgrund des geringeren Atomradius ist bedeutender als die Abstoßung infolge chemischer Interaktion. Umgekehrt ist dies für die Legierungselemente Molybdän und Chrom; diese bilden trotz des größeren Atomradius als Eisen aufgrund der anziehenden chemischen Interaktionen reversible Fallen aus (siehe Tabelle 1) [79]. Bezüglich der Fallenwirkung von Molybdän als Substitutionsatom kommen Counts et al. [89] und Nazarov et al. [90] zu gänzlich anderen Ergebnissen. Sie konnten mit auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierenden *ab initio*-Berechnungen zeigen, dass Molybdän als Substitutionsatom in α -Eisen keine Fallen für Wasserstoff induziert.

Tabelle 1: Bindungsenergie, chemische Interaktionstendenz und Atomradienverhältnis verschiedener Substitutionsatome in α -Eisen, aus [79].

Element	Bindungsenthalpie, kJ/mol	Chemische Interaktion mit H	ε
Cr	17,4	anziehend	+0,65
Mo	11,0	anziehend	+9,59
Si	1,8	abstoßend	-5,24
Ni	0	keine	+0,32
Cu	0	abstoßend	+2,98

2.9 Diffusionsmessungen unter dem Einfluss von Fallen

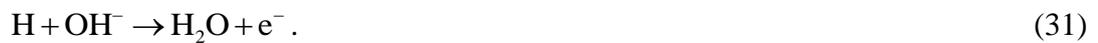
2.9.1 Funktion einer Diffusionsmesszelle

Um Informationen über die Wasserstoffdiffusion zu erhalten, werden in dieser Arbeit Versuche mit der elektrochemischen Permeationsmethode nach Devanathan und Stachurski [91] durchgeführt. Die dafür notwendige Einrichtung besteht aus einer elektrochemischen Doppelle, wobei die zu untersuchende Stahlprobe die beiden Zellen voneinander trennt (siehe Abbildung 8). Für Diffusionsuntersuchungen ist es erforderlich, die Wasserstoffkonzentration

auf einer Probenseite konstant und auf der Gegenseite auf null zu halten. Diese Randbedingungen können mit der elektrochemischen Doppelzelle erfüllt werden. Beide Zellen sind mit einem Elektrolyten gefüllt, welcher den durch Dichtringe begrenzten Messbereich der Probe vollständig benetzt. Im Kathodenraum wird durch kathodische Polarisation der Probe an der Stahlprobenoberfläche Wasserstoff erzeugt



Eine konstante elektrische Stromdichte an der Wasserstoffbeladeseite der Probe stellt eine konstante Oberflächenkonzentration sicher. Der ad- und absorbierte atomare Wasserstoff diffundiert durch die Probe und wird im Oxidationsraum durch ein vorhandenes Anodenpotential U_{ox} mit Hydroxidionen vollständig oxidiert



Der infolge der Wasserstoffoxidation an der Anode gemessene elektrische Strom I_{ox} ist das Integral aus der Stromdichte i_{ox} über die Probenoxidationsfläche A_{ox} ; die Wasserstoffstromdichte j_{ox} ist über das Faradaysche Gesetz direkt proportional zur elektrischen Stromdichte (F ist die Faradaykonstante) [91]

$$I_{\text{ox}} = \int_{A_{\text{ox}}} i_{\text{ox}} \text{d}A, \quad (32)$$

$$j_{\text{ox}} = \frac{i_{\text{ox}}}{F}. \quad (33)$$

Über das erste Ficksche Gesetz ergibt sich die Verbindung zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , dem Konzentrationsgradienten und der Wasserstoffstromdichte. Aufgrund der Probengeometrie und des Versuchsaufbaus kann von eindimensionaler Diffusion ausgegangen werden

$$j_{\text{ox}} = -D \cdot \frac{\text{d}c_{\text{H}}}{\text{d}x}. \quad (34)$$

Mit der Beladestromdichte i_{bel} wird an der Eintrittsseite der Probe eine konstante Konzentration vorgegeben, $c_{x=0} = c_{\text{H}}^e$; die Konzentration auf der Austrittsseite wird durch das Oxidationspotential auf null, $c_{x=d} = 0$, gehalten. Im stationären Fall mit linearem Konzentrationsgefälle über die Probe der Dicke d ergibt sich für die Wasserstoffstromdichte der Zusammenhang

$$j_{\text{ox}} = D \cdot \frac{c_{\text{H}}^e}{d}. \quad (35)$$

Im stationären Fall ermittelt sich der Diffusionskoeffizient unter Anwendung von (32), (33) und (35) folgendermaßen:

$$D = \frac{I_{\text{ox}}}{A_{\text{ox}} F c_{\text{H}}^e} \cdot d \quad (36)$$

Da die Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsseite der Probe aber nicht bekannt ist, kann D aus der stationären Wasserstoffdiffusion nicht festgestellt werden. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten zur Ermittlung von D vorgestellt.

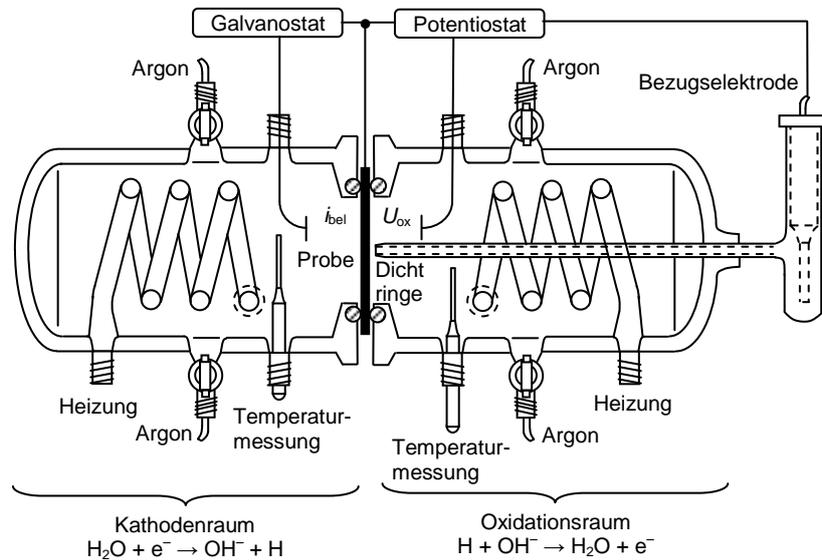


Abbildung 8: Aufbau der elektrochemischen Doppelzelle für Diffusionsmessungen.

2.9.2 Ermittlung des Diffusionskoeffizienten

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wird auf die zeitabhängige Änderung des Wasserstoffstroms bzw. der Wasserstoffstromdichte zurückgegriffen. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den Teilchenstrom durch die Probe, welcher zum Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes notwendig ist. Es gibt keine Auskunft hinsichtlich der Änderung der Konzentration über Ort und Zeit. Zur Beschreibung der Wasserstoffkonzentrationsänderung in der Probe in Abhängigkeit der Zeit und der Koordinaten kann das zweite Ficksche Gesetz herangezogen werden, das als partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung definiert ist [30, 60]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (37)$$

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wird die Beladkonzentration $c_{x=0} = c_{\text{H}}^e$ durch schlagartige Veränderung der elektrischen Beladestromdichte i_{bel} sprunghaft verändert und so lange konstant gehalten, bis sich ein konstanter Wasserstoffstrom bzw. ein lineares Konzentrationsgefälle einstellt (siehe Abbildung 9). Für diese sprunghafte Änderung der Beladekon-

zentration gibt Crank [41] eine zeitabhängige Wasserstoffstromdichte an der Oxidationsseite aus der Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes an:

$$c = 0 \quad x = d \quad t \geq 0 \quad (38)$$

$$c = c_i = c_{H(t=0)}^e \quad x = 0 \quad t = 0 \quad (39)$$

$$c = c_f = c_{H(t>0)}^e \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (40)$$

$$c = c_i(d - x)/d \quad 0 \leq x \leq d \quad t = 0 \quad (41)$$

$$c = c_f(d - x)/d \quad 0 \leq x \leq d \quad t = \infty \quad (42)$$

$$j(t) = \frac{Dc_i}{d} + \left(\frac{Dc_f}{d} - \frac{Dc_i}{d} \right) \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 d^2 / 4Dt), \quad (43)$$

$$j(t) = j_0 + (j_{\infty} - j_0) \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 d^2 / 4Dt). \quad (44)$$

In (44) sind j_0 und j_{∞} die Wasserstoffstromdichten vor bzw. nach der sprunghaften Änderung der Beladekonzentration. Für die zeitliche Änderung der Wasserstoffstromdichte normiert auf das Einheitsintervall $[0, 1]$ gilt

$$\frac{j(t) - j_0}{j_{\infty} - j_0} = \hat{j}(t) = \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 d^2 / 4Dt). \quad (45)$$

Für Aufbaukurven, d. h. für eine sprunghafte Erhöhung der Beladekonzentration, folgt für die normierte Wasserstoffstromdichte oxidationsseitig

$$\hat{j}(t) = \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 d^2 / 4Dt), \quad (46)$$

und für eine Abbautransiente, d. h. für eine sprunghafte Verringerung der Beladekonzentration

$$\hat{j}(t) = 1 - \frac{2d}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(2n+1)^2 d^2 / 4Dt). \quad (47)$$

Mathematisch gesehen ergibt sich die Abbautransiente (47) durch Spiegelung der Aufbau- transiente (46). Eine weitere Reihenentwicklung für die zeitliche Änderung der Wasserstoff- stromdichte infolge sprunghafter Änderung der Beladekonzentration findet sich in [30, 63, 92-94]. Für die Aufbau- transiente kann die normierte Wasserstoffstromdichte oxidationsseitig folgendermaßen beschrieben werden:

$$\hat{j}(t) = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot \exp(-n^2 \pi^2 Dt / d^2). \quad (48)$$

Für die Abbautransiente gilt

$$\hat{j}(t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot \exp(-n^2 \pi^2 Dt / d^2). \quad (49)$$

Bei der Verringerung der Beladekonzentration nach dem Einstellen eines stationären Zustandes kommt es neben einem Wasserstoffstrom in den Oxidationsraum auch zu einem Wasserstoffstrom in den Beladeraum (Kathodenraum) (siehe Abbildung 9 b) [95], welcher jedoch mit dem oben beschriebenen Messaufbau nicht detektiert werden kann.

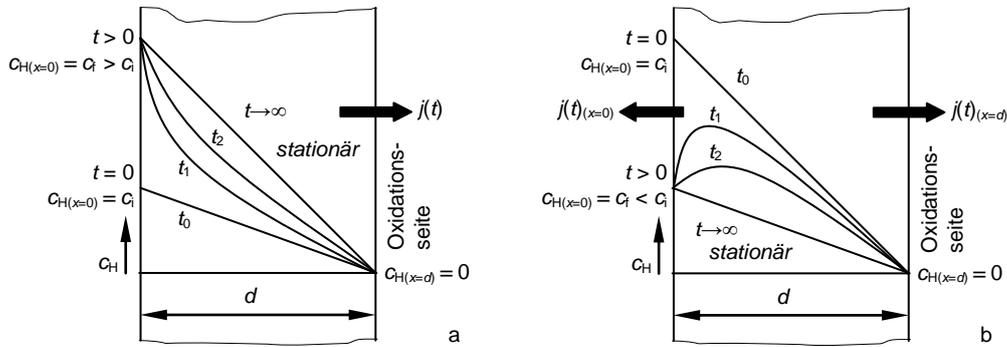


Abbildung 9: Konzentrationsprofiländerung von instationärer zu stationärer Diffusion durch die Diffusionsprobe. **a)** Erhöhung der Beladestromdichte. **b)** Verringerung der Beladestromdichte.

Durch eine Anpassung von D in der als zeitabhängige Reihe entwickelten Lösung der Wasserstoffstromdichte ((46) bis (49)) an die gemessene Wasserstoffstromdichte der Aufbau- oder Abbaukurve ($j_{ox}(t) = I_{ox}(t)/FA_{ox}$) (siehe (32) und (33)), bspw. durch die Methode des kleinsten Fehlerquadrates, kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

In der Literatur [30, 64, 93, 94, 96, 97] findet sich eine Näherungslösung für den Diffusionskoeffizienten

$$D \approx \frac{d^2}{20 \cdot t_b} \quad (50)$$

Der Zusammenhang in (50) ergibt sich durch Abbruch der Reihe in (48) bzw. (49) auf die ersten drei Glieder und Ermittlung der Tangente im Wendepunkt dieser vereinfachten Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Aufbau- bzw. Abbautransiente. Die Zeit t_b ist die sogenannte Durchbruchzeit, also jene Zeit, welche sich durch den Schnittpunkt der Tangente am Wendepunkt mit der Zeitachse ergibt (siehe Abbildung 10) [30, 94].

Devanathan und Stachurski [91] geben durch Anwendung der Zeitverzögerung t_{Lag} („Time-Lag“) eine weitere Näherungslösung für den Diffusionskoeffizienten an. Die Zeitverzögerung t_{Lag} ist jene Zeit, nach welcher sich bei der Aufbau- bzw. Abbautransiente $I_{ox}(t_{Lag}) = I_{ox(0)} + 0,63(I_{ox(st)} - I_{ox(0)})$ ergibt (siehe Abbildung 10). Der Diffusionskoeffizient kann mit t_{Lag} folgendermaßen ermittelt werden:

$$D \approx \frac{d^2}{6 \cdot t_{\text{Lag}}}. \quad (51)$$

Nach dem Einstellen eines stationären Zustandes ($I_{\text{ox}} = \text{const.}$) ist auch die Steigung der Kurve $Q_{\text{ox}}(t) = 1/F \cdot \int I_{\text{ox}}(t) \cdot dt$ ($Q_{\text{ox}}(t)$ oxidierte Wasserstoffmenge) konstant. Der Schnittpunkt der Tangente, angelegt an jenen Punkt der Kurve $Q_{\text{ox}}(t)$ ab welchem die Steigung der Kurve konstant ist, mit der Zeitachse liefert die Zeitverzögerung t_{Lag} (siehe Abbildung 10) [41, 97].

Aufgrund der Symmetrie der Aufbau- und Abbaukurven ergibt eine Anpassung der rechnerischen Aufbau- und Abbaukurven an die gemessene Aufbau- und Abbaukurven, bzw. die Anwendung sowohl der aus der Aufbaukurve ermittelten Durchbruchzeit t_b als auch der „Time-Lag“ t_{Lag} , dieselben Werte für den Diffusionskoeffizienten wie bei der Ermittlung aus Abbaukurven. Aufbau- und Abbaukurven aus Diffusionsmessungen können daher gleichermaßen zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

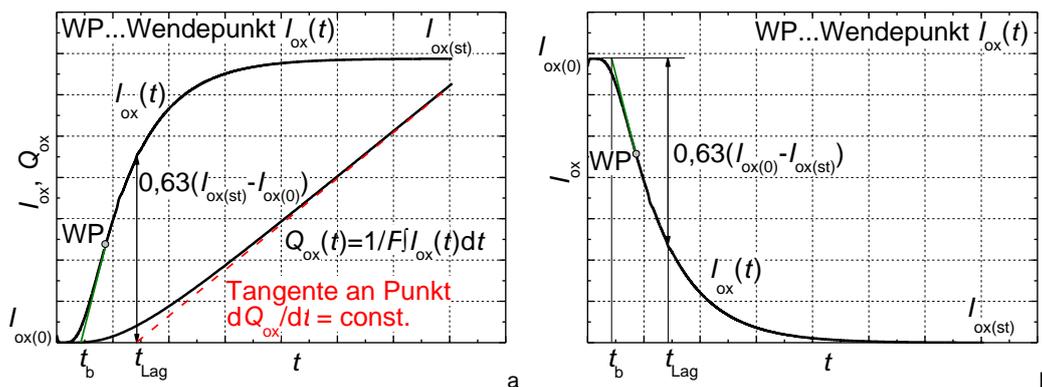
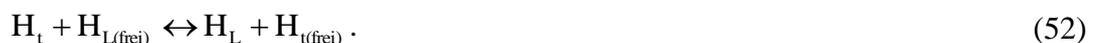


Abbildung 10: Bestimmung der Durchbruchzeit t_b und der Zeitverzögerung t_{Lag} aus einer Aufbaukurve (a) bzw. Abbaukurve (b); in Anlehnung an [97, S. 231].

2.9.3 Ermittlung der Dichte und Energie reversibler Fallen

Zur Berechnung der Bindungsenergie und Dichte reversibler Wasserstofffallen kann auf die Modelle von Oriani [98], McNabb und Foster [99] sowie Svoboda und Fischer [100] zurückgegriffen werden. Diese Modelle basieren darauf, dass Wasserstofffallen isoliert zueinander vorliegen und der Wasserstofftransport zwischen den Fallen interstitiell erfolgt [98-101]. Zusätzlich zu interstitiellen Fallen wird bei diesen Modellen eine weitere Fallenart berücksichtigt.

Oriani [98] geht davon aus, dass zwischen Wasserstoff in Fallen und dem interstitiell gelöstem Wasserstoff ein Gleichgewichtszustand besteht



In (52) sind H_t bzw. H_L Wasserstoff in Fallen bzw. in Gitterplätzen und $H_{t(\text{frei})}$ bzw. $H_{L(\text{frei})}$ freie Wasserstofffallen bzw. interstitielle Plätze. Diese Gleichgewichtsannahme im Modell von Oriani [98] impliziert, dass nur reversible Fallen betrachtet werden, irreversible Fallen stehen nicht im Gleichgewicht mit interstitiellem Wasserstoff.

Der Wasserstoffstrom infolge interstitieller Diffusion kann mit dem ersten Fickschen Gesetz folgendermaßen angeschrieben werden:

$$J = -D_L \frac{\partial c_L}{\partial x}. \quad (53)$$

In (53) ist D_L der Wasserstoffdiffusionskoeffizient beim idealen Eisengitter und c_L die Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff. Für den Gleichgewichtsfall ergibt sich nach Oriani [98] der Wasserstoffstrom außerdem durch den Gradienten der Gesamtwasserstoffkonzentration c_g und dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} , wobei sich die Gesamtkonzentration aus der Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff c_L und der Konzentration an Wasserstoff in Fallen c_t zusammensetzt, $c_g = c_L + c_t$:

$$J = -D_{\text{eff}} \frac{\partial c_g}{\partial x} = -D_{\text{eff}} \frac{\partial (c_L + c_t)}{\partial x} = -D_L \frac{\partial c_L}{\partial x}. \quad (54)$$

D_{eff} ist der gemessene Diffusionskoeffizient beim nicht-idealen, mit Fallen behafteten Gefüge. Durch Erweiterung der Terme in (54) um $\partial x / \partial c_g$ kann ein Zusammenhang zwischen D_L und dem effektiven Diffusionskoeffizienten hergestellt werden [98]

$$D_{\text{eff}} = D_L \frac{\partial c_L}{\partial c_g}. \quad (55)$$

Die Wasserstoffkonzentration interstitiell und in Fallen wird über den jeweiligen Besetzungsgrad Θ_L bzw. Θ_t und der molaren Menge an Fallen N_t bzw. an interstitiellen Plätzen N_L für Wasserstoff im Einheitsvolumen berechnet [98]

$$c_L = \Theta_L N_L, \quad (56)$$

$$c_t = \Theta_t N_t. \quad (57)$$

Interstitielle Plätze für Wasserstoff im krz Eisengitter sind hauptsächlich die Tetraederlücken [62, 89, 90, 102, 103]. Counts et al. [89], Nazarov et al. [90], Matsumoto et al. [102] und Kazutoshi und Fukumoto [103] konnten mit *ab initio*-Berechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), nachweisen, dass im krz Eisengitter Tetraederlücken für Wasserstoff energetisch günstigere interstitielle Plätze darstellen als Oktaederlücken. Die molare Dichte an Tetraederplätzen beträgt im krz Eisengitter $N_L = 0,846 \text{ mol/cm}^3$ [30, 64, 96, 104].

Die für das Einstellen des Gleichgewichts zwischen interstitiellem und in Fallen befindlichem Wasserstoff erforderliche Gleichgewichtskonstante K kann sowohl über die Ge-

schwindigkeitskonstanten der Haftungs- und Enthafungsreaktion an Fallen ($k_{t(tr)}$ bzw. $k_{t(re)}$) als auch mit den Aktivitäten von Wasserstoff in Fallen und Gitterplätzen (a_t bzw. a_L) formuliert werden [98]

$$K = \frac{k_{t(tr)}}{k_{t(re)}} = \frac{a_t}{a_L}. \quad (58)$$

Für die Aktivitäten können nach Oriani [98] die Besetzungsgrade herangezogen werden

$$a_t = \frac{\Theta_t}{1 - \Theta_t}, \quad (59)$$

$$a_L = \frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L}. \quad (60)$$

Unter Berücksichtigung von (56) bis (60) ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(1 - \Theta_L)\Theta_t}{(1 - \Theta_t)\Theta_L} = \frac{c_t(1 - \Theta_L)N_L}{c_L(1 - \Theta_t)N_t}. \quad (61)$$

Oriani [98] geht davon aus, dass die Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff c_L gering und damit der Besetzungsgrad von Zwischengitterplätzen klein ist, $\Theta_L \ll 1$. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich damit

$$K = \frac{c_t N_L}{c_L (1 - \Theta_t) N_t} = \frac{(c_g - c_L) N_L}{c_L (1 - \Theta_t) N_t} = \frac{1}{\Theta_L} \frac{\Theta_t}{1 - \Theta_t}. \quad (62)$$

Aus (62) kann die Ableitung $\partial c_L / \partial c_g$ berechnet werden, und mit (55) ergibt sich der Zusammenhang zwischen D_L und dem gemessenen, effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} [98]

$$D_{\text{eff}} = D_L \left[1 + \frac{N_t N_L K}{(N_L + K c_L)^2} \right]^{-1}. \quad (63)$$

D_{eff} in (63) ist von der Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff c_L abhängig. Die Annahme eines geringen Besetzungsgrades gilt nach Oriani [98] auch für Wasserstofffallen, $\Theta_t \ll 1$. Damit wird die Gleichgewichtskonstante aus (62) zu

$$K = \frac{c_t N_L}{c_L N_t} = \frac{(c_g - c_L) N_L}{c_L N_t}. \quad (64)$$

Durch Bildung der Ableitung $\partial c_L / \partial c_g$ aus (64) und Einsetzen in (55) ergibt sich der konzentrationsunabhängige effektive Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{eff}} = D_L \left[1 + \frac{N_t K}{N_L} \right]^{-1}. \quad (65)$$

Auch mit dem Fallenmodell nach McNabb und Foster [99] kann der effektive, gemessene Diffusionskoeffizient unter Berücksichtigung einer weiteren Fallenart durch das zweite Ficksche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten D_L in Verbindung gebracht werden.

McNabb und Foster [99] stellen das zweite Ficksche Gesetz unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung in Fallen und im Gitter folgendermaßen dar:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{\partial c_L}{\partial t} + \frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2}. \quad (66)$$

Der Zusammenhang zwischen dem effektiven Diffusionskoeffizienten und D_L ergibt sich durch Umstellen von (66) [30, 63, 93, 96, 101]:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial c_t}{\partial c_L}} \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2}. \quad (67)$$

Für die Konzentrationsänderung $\partial c_t / \partial t$ in den Fallen gilt nach McNabb und Foster [99]

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \lambda_t c_L (1 - \Theta_t) N_t - \delta_t \Theta_t N_t. \quad (68)$$

In (68) entspricht δ_t der Geschwindigkeitskonstante für die Enthftung von Wasserstoff aus einer Falle ins Gitter ($k_{t(\text{re})}$) und λ_t entspricht der auf N_L bezogenen Geschwindigkeitskonstante ($k_{t(\text{tr})}/N_L$) für die Bindung von Wasserstoffatomen vom Gitter an die Falle. Mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{t(\text{tr})}$ und $k_{t(\text{re})}$ kann (68) neu angeschrieben werden:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{k_{t(\text{tr})}}{N_L} c_L (1 - \Theta_t) N_t - k_{t(\text{re})} c_t. \quad (69)$$

(69) gilt unabhängig von der Bindungsenergie der Fallen, also für reversible und irreversible Fallen. Wird nun wieder vom Gleichgewichtszustand zwischen dem in Fallen gebundenen und dem interstitiellen Wasserstoff ausgegangen ($H_t + H_{L(\text{frei})} \leftrightarrow H_L + H_{t(\text{frei})}$), d. h., auf die Wasserstoffdiffusion wirken nur reversible Fallen ein, so gilt für die Konzentrationsänderung in Fallen [101]

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = 0 = \frac{k_{t(\text{tr})}}{N_L} c_L (1 - \Theta_t) N_t - k_{t(\text{re})} c_t. \quad (70)$$

Unter Berücksichtigung der Oriani-Randbedingung [98] eines kleinen Fallenbesetzungsgrades ($\Theta_t \ll 1$) vereinfacht sich (70) zu

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = 0 = \frac{k_{t(\text{tr})}}{N_L} c_L N_t - k_{t(\text{re})} c_t. \quad (71)$$

Aus (71) lässt sich die Ableitung $\partial c_t / \partial c_L$ bilden

$$\frac{\partial c_t}{\partial c_L} = \frac{k_{t(\text{tr})}}{k_{t(\text{re})}} \frac{N_t}{N_L}. \quad (72)$$

Wird $k_{t(\text{tr})}/k_{t(\text{re})}$ durch (58) ausgedrückt und in (72) eingesetzt, so ergibt sich für die Ableitung $\partial c_t / \partial c_L$

$$\frac{\partial c_t}{\partial c_L} = K \frac{N_t}{N_L}. \quad (73)$$

Einsetzen von (73) in (67) liefert für den effektiven Diffusionskoeffizienten den gleichen konzentrationsunabhängigen Zusammenhang zwischen der Fallendichte N_t , der Dichte interstitieller Plätze N_L , der Gleichgewichtskonstante K und dem Diffusionskoeffizienten D_L wie nach Oriani [98] mit (65).

Svoboda und Fischer [100] entwickelten ein weiteres Modell zur Beschreibung von D_{eff} unter der Wirkung einer weiteren Fallenart. Bei ihrem Modell werden die Besetzungsgrade über das molare Volumen an Fallen bzw. interstitiellen Plätzen definiert

$$\Theta_L = c_L V_L, \quad (74)$$

$$\Theta_t = c_t V_t. \quad (75)$$

In (74) und (75) sind c_L und c_t die molare Konzentration an Wasserstoff im Gitter (c_L) und in Fallen (c_t) im Einheitsvolumen. V_L und V_t ist das Volumen für ein Mol möglicher Plätze für Wasserstoff im Gitter bzw. in Fallen. Die Definition des Besetzungsgrades ist gleich jener von Oriani [98], N_L in (56) entspricht $1/V_L$ und N_t in (57) entspricht $1/V_t$ [100]. Im Einheitsvolumen liegen $1/V_L$ Gitterplätze und $1/V_t$ Fallenplätze als mögliche Aufenthaltsplätze für Wasserstoff vor. Das Volumen für ein Mol möglicher Aufenthaltsplätze für Wasserstoff entspricht daher

$$V = \frac{1}{\frac{1}{V_L} + \frac{1}{V_t}} = \frac{V_L V_t}{V_L + V_t}. \quad (76)$$

Für die Gesamtkonzentration gilt wie bei Oriani [98] und McNabb und Foster [99]

$$c_g = c_t + c_L. \quad (77)$$

Svoboda und Fischer [100] definieren einen mittleren Besetzungsgrad Θ durch V und c_g . Dieser ergibt sich durch Kombination der obigen Gleichungen zu

$$\Theta = c_g V = \left(\frac{\Theta_t}{V_t} + \frac{\Theta_L}{V_L} \right) \frac{V_L V_t}{V_L + V_t} = \frac{V_L}{V_t + V_L} \Theta_t + \frac{V_t}{V_t + V_L} \Theta_L. \quad (78)$$

Svoboda und Fischer [100] gehen, wie auch Oriani [98], von einem Gleichgewicht zwischen interstitiell gelöstem und in Fallen befindlichem Wasserstoff aus. Aus dieser Gleichgewichtsbedingung, die der Randbedingung minimaler Gibbscher Energie des Systems aus Wasserstoff in Fallen und interstitiell gelöstem Wasserstoff entspricht, ermitteln Svoboda und Fischer [100] die Gleichgewichtskonstante K^Ω (Herleitung siehe [100])

$$K^\Omega = \frac{(1 - \Theta_t)\Theta_L}{(1 - \Theta_L)\Theta_t}. \quad (79)$$

K^Ω entspricht dem Kehrwert der von Oriani [98] definierten Gleichgewichtskonstante K in (61). Ein Einsetzen von (79) in (78) ergibt unter Berücksichtigung von (74) und (75) und den Zusammenhängen $N_L = 1/V_L$ und $N_t = 1/N_t$ folgende Beziehung zwischen c_g und c_L :

$$c_g = c_L \left(1 + \frac{N_t}{N_L} \frac{1}{K^\Omega + N_L^{-1} c_L (1 - K^\Omega)} \right) \quad (80)$$

Wie Oriani [98] (vgl. (54)) beschreiben Svoboda und Fischer [100] den Diffusionsstrom mit

$$\mathbf{J} = -D_L \text{grad} c_L = -D_L \frac{\partial c_L}{\partial c_g} \text{grad} c_g = -D_{\text{eff}} \text{grad} c_g. \quad (81)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ermittelt sich daher, wie beim Modell nach Oriani [98], durch den Gradienten $\partial c_L / \partial c_g$, welcher aus (80) abgeleitet wird. D_{eff} wird damit zu

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_L}{2} \left(1 + \frac{c_g N_L^{-1} (1 - K^\Omega) - N_t / N_L + K^\Omega}{\sqrt{(c_g N_L^{-1} (1 - K^\Omega) - K^\Omega - N_t / N_L)^2 + 4 c_g N_L^{-1} K^\Omega (1 - K^\Omega)}} \right). \quad (82)$$

D_{eff} ist nach dem Modell von Svoboda und Fischer [100] von der Gesamtwasserstoffkonzentration abhängig. Mit steigender Gesamtwasserstoffkonzentration nimmt das Verhältnis D_L / D_{eff} ab [100]. Wird die Abhängigkeit von D_{eff} von der Wasserstoffkonzentration ausgeschlossen ($c_g \rightarrow 0$) und berücksichtigt, dass $K^\Omega = K^{-1}$, so wird D_{eff} zu

$$D_{\text{eff}} = D_L \frac{1}{1 + K \frac{N_t}{N_L}}. \quad (83)$$

(83) entspricht (65), d. h., das Modell von Svoboda und Fischer [100] ergibt unter Ausschluss der Konzentrationsabhängigkeit bzw. für sehr kleine Wasserstoffkonzentrationen die gleichen Zusammenhänge für K , N_L , N_t , D_L und D_{eff} wie die Modelle von Oriani [98] und McNabb und Foster [99] unter der Annahme kleiner Besetzungsgrade für interstitielle Plätze und Fallen.

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{t(\text{tr})}$ und $k_{t(\text{re})}$ der Gleichgewichtsreaktion können mit der Sprungfrequenz ν_H für Wasserstoffatome und den Gibbsschen Energien für den Sprung vom Gitter in die Falle (ΔG_{L_t} , $\Delta G_{L_t} > 0$) bzw. für den Sprung aus der Falle ins Gitter (ΔG_{tL} , $\Delta G_{tL} > 0$) angeschrieben werden [101]

$$k_{t(\text{tr})} = \nu_H \exp\left(\frac{-\Delta G_{L_t}}{RT}\right), \quad (84)$$

$$k_{t(\text{re})} = \nu_H \exp\left(\frac{-\Delta G_{tL}}{RT}\right). \quad (85)$$

Für die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich damit [101]

$$K = \frac{k_{t(tr)}}{k_{t(re)}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{tL} - \Delta G_{Lt}}{RT}\right). \quad (86)$$

Nach dem Modell von Oriani [98] überwindet ein Wasserstoffatom beim Sprung aus dem Gitter in eine Falle die Gitterenergie ΔG_a ($\Delta G_a > 0$) und die Sattelpunktenergie ΔG_s ($\Delta G_s > 0$); für ΔG_{Lt} ergibt sich damit $\Delta G_{Lt} = \Delta G_a + \Delta G_s$ (Abbildung 11). Für den Sprung aus der Falle ins Gitter überwindet das Atom die Fallenaktivierungsenergie ΔG_{tL} , welche sich aus der Sattelpunktenergie, der Gitterenergie und der Fallenbindungsenergie ΔG_t ($\Delta G_t < 0$) zusammensetzt, $\Delta G_{tL} = \Delta G_s + \Delta G_a - \Delta G_t$ (Abbildung 11). Für (86) ergibt sich damit

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_t}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_t}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_t}{R}\right). \quad (87)$$

In (87) ist ΔH_t die Bindungsenthalpie der Falle und ΔS_t die Entropieänderung der Gleichgewichtsreaktion. Wird die Geschwindigkeitskonstante in (65) bzw. (83) eingesetzt, so kann der effektive Diffusionskoeffizient folgendermaßen angeschrieben werden:

$$D_{\text{eff}} = D_L \left[1 + \frac{N_t}{N_L} \exp\left(\frac{-\Delta H_t}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_t}{R}\right) \right]^{-1}. \quad (88)$$

Logarithmieren von (88), Aufteilen dieses Ergebnisses in temperaturabhängige und temperaturunabhängige Terme und Zusammenfassen der Entropieänderung und der Dichte an Fallen zur effektiven Fallendichte

$$N_{\text{teff}} = N_t \exp(\Delta S_t / R) \quad (89)$$

liefert [30]

$$\ln\left(\frac{D_L}{D_{\text{eff}}} - 1\right) = \ln\left(\frac{N_{\text{teff}}}{N_L}\right) + \frac{-\Delta H_t}{R} \frac{1}{T}. \quad (90)$$

Sind die temperaturabhängigen Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten aus Diffusionsmessungen bekannt, so kann aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt einer Ausgleichsgerade, welche durch die Punkte $\ln(D_L/D_{\text{eff}} - 1)$ über $1/T$ gebildet wird, mit (90) die mittlere Bindungsenthalpie ΔH_t und die effektive Fallendichte N_{teff} berechnet werden.

Mit der Definition der Aktivitäten für Wasserstoff in Fallen und in interstitiellen Plätzen nach Oriani [98] (siehe (59) und (60)) kann das chemische Potential μ_L und μ_t folgendermaßen beschrieben werden [100]:

$$\mu_L = \mu_0 + RT \ln \frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L}, \quad (91)$$

$$\mu_t = \mu_0 + RT \ln \frac{\Theta_t}{1 - \Theta_t} + \Delta G_t. \quad (92)$$

Aus (91) und (92) ist ersichtlich, dass für die Gleichgewichtsbedingung zwischen Wasserstoff in Fallen und im Gitter das chemische Potential für Wasserstoff in Fallen gleich jenem im Gitter sein muss, $\mu_L = \mu_t$ [100].

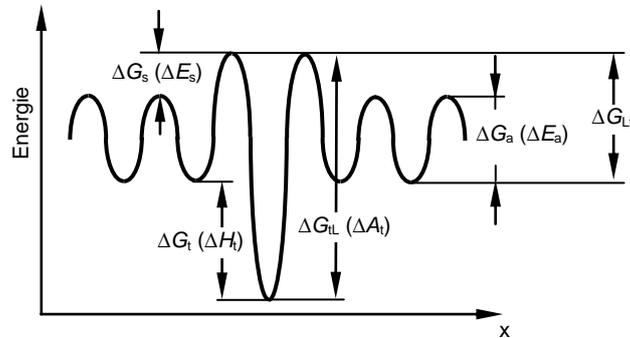


Abbildung 11: Energiemodell für Wasserstofffallen; nach Oriani [98, S. 149]. ΔG_a Gibbssche Gitterenergie, ΔG_s Gibbssche Sattelpunktenergie, ΔG_t Gibbssche Fallenbindungsenergie, ΔG_{Lt} Gibbssche Energie für den Sprung aus dem Gitter in die Falle, ΔG_{Lt} Gibbssche Energie für den Sprung aus der Falle in das Gitter, ΔE_a Gitteraktivierungsenthalpie, ΔA_t Fallenaktivierungsenthalpie, ΔE_s Sattelpunktenthalpie, ΔH_t Fallenthalpie.

Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen, effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} , dem Diffusionskoeffizienten D_L , der Fallendichte N_{eff} und der Fallenergie ΔH_t sowie der Dichte interstitieller Gitterplätze N_L , wie in (90) angegeben, beruht zum einen darauf, dass D_{eff} konzentrationsunabhängig ist, und zum anderen auf der Annahme, dass zwischen interstitiell gelöstem und in reversiblen Fallen gebundenem Wasserstoff ein Gleichgewicht besteht. Die Gleichgewichtsbedingung bedeutet, dass die Diffusion nur durch die Wirkung reversibler Fallen beeinflusst werden darf und damit die Senkenwirkung irreversibler Fallen ausgeschlossen werden muss. Irreversible Fallen stehen nicht im Gleichgewicht mit interstitiellem Wasserstoff. Für Diffusionsversuche bedeutet diese Randbedingung, dass bei Anwendung von (90) sichergestellt sein muss, dass Fallen mit hohen Bindungsenthalpien $|\Delta H_t|$, d. h. irreversible Fallen, vollständig gesättigt sind und damit nicht mehr in die Messung einwirken. Die aus (90) abgeleitete Fallendichte und -energie bezieht sich damit auf die Wirkung reversibler Fallen.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Übersicht über die untersuchten Legierungen und Stähle

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Legierungen finden sich in Tabelle 2. Um den Einfluss von Ausscheidungen und Substitutionsatomen auf die Wasserstoffdiffusion und Versprödungsneigung von AHS-Stählen festzustellen, wurde jeweils ein Legierungselement (Niob, Vanadium, Bor, Molybdän, Zirkon oder Titan) in verschiedenen Abstufungen zu einer über alle Legierungen unveränderten Basisschmelze mit festem Kohlenstoff-, Silizium-, Mangan- und Chromgehalt zulegiert. Diese Basisschmelze (nicht mikrolegiert) entspricht der Zusammensetzung für AHS-Güten von voestalpine. Die Herstellung der Legierungen erfolgte im kleintechnischen Umfang in einem Induktionsschmelzofen ohne Schutzgasatmosphäre. Aus rund 270 kg der Basisschmelze erfolgten unterschiedlich mikrolegierte Abgüsse von etwa 90 kg in Kokillen. Die Gussblöcke wurden geschnitten, abgefräst und anschließend warmgewalzt. Beim Labor-Warmwalzprozess wurden die im Labor-Stoßofen auf etwa 1100 °C erwärmten Blöcke mit 8 Stichen auf eine Vorstreifendicke von 34 mm gewalzt. Aufgrund der limitierten Länge des Fertigwalzgutes erfolgten ein Zerteilen dieser Vorstreifen, Wiedererwärmen und Auswalzen auf 4 mm Warmbanddicke mit 7 Stichen, was der Stichzahl großtechnisch hergestellten Materials entspricht. Die Walzstreifen wurden auf der Kühlstrecke auf 600 °C durch eine Laminarkühlung (Kühlrate etwa 20 K/s) und anschließend in der Kühlbox mit etwa 15 K/h auf 300 °C abgekühlt. Die gewählte Kühlrate von 15 K/h in der Kühlbox simuliert in etwa die Kühlrate im Kern eines Warmbandcoils an Luft [105]. Nach dem Abkühlen der Warmbandstreifen auf Raumtemperatur wurden die Streifen zerteilt und kaltge-

walzt. Die Kaltwalzungen wurden an einem Labor-Quarto-Gerüst von 4 mm auf 1 mm Blechdicke unter Vorwärtsbandzug ohne Verwendung von Schmieremulsion in 4 bis 6 Stichen durchgeführt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

Legierung		Mikrolegierungselement, m%	C, m%	Si, m%	Mn, m%	Cr, m%
1	nicht mikrolegiert (Basis)	-	~ 0,15	< 0,5	1,5 - 2,5	< 0,7
2	mit Niob	Nb 0,025				
3		Nb 0,05				
4	mit Vanadium	V 0,048				
5		V 0,126				
6		V 0,166				
7	mit Bor	B 0,0008				
8		B 0,0014				
9		B 0,0022				
10	mit Titan	Ti 0,023				
11		Ti 0,046				
12		Ti 0,081				
13	mit Zirkon	Zr 0,024				
14		Zr 0,075				
15		Zr 0,093				
16	mit Molybdän	Mo 0,05				
17		Mo 0,148				
18		Mo 0,235				

Für alle Legierungen aus Tabelle 2 wurden vier Stahltypen mit bestimmten Gefügen, aufgeteilt in zwei Festigkeitsklassen (Tabelle 3), eingestellt. Die Stähle wurden verschiedenen Untersuchungen unterzogen: Die Diffusionsmessungen zeigen den Einfluss des Gefüges und der Mikrolegierungselemente auf den Diffusionskoeffizienten sowie auf die Dichte und Energie reversibler Fallen und lassen Informationen über den Einfluss der Diffusion auf die Versprödungsneigung ableiten. Mit Standzeitversuchen an wasserstoffvorbeladenen Lochzugproben unter konstanter Last erfolgt die Feststellung der zeitverzögerten Rissbildungsneigung der Stähle ohne weitere Wasserstoffzufuhr (IHE). Standzeitversuche an umgeformten Bügelproben in einem wasserstoffbildenden Medium werden zur Feststellung der Versprödungsneigung infolge kontinuierlicher Wasserstoffzufuhr (HEE) angewendet. Langsam- und Schnellzugversuche dienen dazu, den Einfluss der Dehnrates auf die Veränderung der mechanischen Kennwerte infolge des Wasserstoffs zu beurteilen. Die Diffusionsuntersuchungen sowie die Langsam- und Schnellzugversuche erfolgen an den vier Stählen der nicht mikrolegierten Schmelze sowie an den Stählen der Schmelzen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt, die IHE-Versuche (Lochzugproben) und HEV-Versuche (Bügelproben) an den Stählen aller Legierungen.

Tabelle 3: Die vier in dieser Arbeit untersuchten Stahltypen.

Bezeichnung	Stahltyp	Zugfestigkeit, MPa
CP1400	Komplexphasenstahl	1400
TM1400	Stahl mit Gefüge aus angelassenem Martensit	1400
CP1200	Komplexphasenstahl	1200
DP1200	Dualphasenstahl	1200

3.2 Einstellung der Gefüge für die verschiedenen Stahltypen und Charakterisierung der Gefüge

Herstellung der Gefüge: Zur Einstellung der vier Stahltypen mit spezifischen Gefügen wurden die kaltgewalzten Bleche geglüht. Die Glühungen erfolgten an einem Glüh Simulator der Firma VATRON (*Multipas*, Multipurpose Annealing Simulator). Dazu wurden die Bleche zwischen Spannbacken geklemmt und mit Gleichstrom durchflossen, entsprechend einer Widerstandsheizung mit direktem Stromdurchgang. Die Temperaturregelung erfolgte mit fünf am Blech verteilten Thermoelementen. Gezielte Kühlraten konnten mit einstellbaren Gasdüsen und Pressluft erreicht werden, ein Abschrecken der Proben war über das Eintauchen des gesamten Bleches in ein Wasserbecken möglich. Die maximale Kühlrate an Luft war mit etwa 100 K/s beschränkt. Da die Glühungen ohne Schutzgasatmosphäre erfolgten, bildete sich an der Blechoberfläche Zunder aus, welcher durch Beizen in 32%iger Schwefelsäure bei 45 °C entfernt wurde.

Ermittlung mechanischer Kennwerte: Zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurden aufgrund der beschränkten Blechgröße Mikrozugproben, angelehnt an ASTM E 517, „Specimen A, Alternative“ mit einer Versuchslänge von 35 mm verwendet, siehe Tabelle 4. Die Zugversuche erfolgten entsprechend ISO 6892, Teil 1 [106]. Hinzuweisen ist bei den verwendeten Zugproben auf die geringe Messlänge von 25 mm; je geringer die Messlänge ist, desto höher sind die errechneten Bruchdehnungswerte. Die Probenherstellung erfolgte durch Erodieren.

Tabelle 4: Geometrie der verwendeten Mikrozugprobe zur Feststellung der mechanischen Kennwerte, Maße in mm.

Mikrozugprobe	
Breite b	$12,5 \pm 0,025$
Kopfbreite b_K	$20 \pm 0,5$
Übergangsradius R	$13 \pm 0,5$
Versuchslänge l_c	$35 \pm 0,5$
Gesamtlänge l_g	100 ± 1
Messlänge l_0	25

Lichtmikroskopische Gefügecharakterisierung: Zur Charakterisierung der Gefüge wurde die Ätzung nach LePera (Gemisch aus Natriummetabisulfit in Wasser und Pikrinsäure in Ethylalkohol) [107] verwendet. Bei der LePera-Ätzung handelt es sich um eine anodische Niederschlagsätzung [108]. Die Phasen im Gefüge gehen im Ätzelektrolyt verschieden anodisch in Lösung. Kohlenstoffreiche Phasen (Austenit, Martensit und Zementit) lösen sich weniger als kohlenstoffärmere Phasen (Ferrit); es bildet sich eine Topografie aus. Bei der LePera-Ätzung kommt es zusätzlich zur Metallauflösung zur Bildung eines Sulfidfilmniederschlags; je nach Filmdicke können im Lichtmikroskop unterschiedliche Interferenzfarben erkannt werden. Martensitzonen mit hohem Kohlenstoffgehalt und Restaustenitkörner erscheinen weiß, Bainit bräunlich bis schwarz und Ferrit hellbraun bis bläulich. Die Korngrenzen werden bei der LePera-Ätzung kaum angeätzt [107-109]. Zur Charakterisierung von Phasenanteilen im Gefüge von Dualphasenstählen eignet sich die Nital-Ätzung (Salpetersäure in Ethanol). Phasen und Gitterbaufehler werden durch die Ätzlösung unterschiedlich angegriffen, und es entsteht eine im Lichtmikroskop als Hell-Dunkel-Kontrast sichtbare Oberflächentopografie. So erscheinen im Gefüge von Dualphasenstählen Martensit dunkel und Ferrit hell [108].

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen: Höhere Vergrößerungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) erleichtern die Bestimmung der Gefügebestandteile. Die Unterscheidung der Phasen wird durch Topografieunterschiede und durch die Verwendung des Standard-Sekundärelektronendetektors und des Inlense-Detektors erleichtert. Der Standard-Sekundärelektronendetektor ermöglicht eine räumliche, topografische Bilddarstellung. Mit dem Inlense-Detektor können sehr hohe Auflösungen erreicht werden. Vor der Untersuchung mit dem REM werden die Proben elektroliert, um eine Topografie der Gefügebestandteile zu erreichen. Durch eine aktive Auflösung beim Elektropolieren ergeben sich für die Gefügebestandteile unterschiedliche Materialabtragungen, eine Topografie entsteht. An Störungen im regelmäßigen Gitteraufbau (Korn- und Subkorn Grenzen, Phasengrenzen, Versetzungen u. dgl.) ist der Ätzabtrag erhöht, sodass im REM weniger stark gestörte Bereiche, wie etwa im Korninneren, erhabener wirken. Somit kann bspw. Martensit von Restaustenit unterschieden werden, und Ausscheidungen grenzen sich von der umgebenden Matrix deutlich ab [108].

Ermittlung des Restaustenitgehalts: Die Ermittlung des Restaustenitgehalts erfolgte durch die Anwendung einer magnetischen Messmethode. Dabei wird die Probe durch eine Spule mit einer konstanten magnetischen Feldstärke gezogen und bis zur Sättigungsmagnetisierung magnetisiert. Die magnetisch gesättigte Probe wird durch eine Messspule bewegt, was zu einer Flussänderung in der Messspule bzw. zu einer induzierten Spannung führt; deren Integra-

tion über die Zeit ist proportional zur Sättigungsmagnetisierung der Probe. Nur die ferromagnetischen Phasenanteile tragen zur Spannungsinduktion bei; der paramagnetische Restaustenit in der Probe induziert keine Spannung und verringert die Sättigungsmagnetisierung der Probe. Ist die Sättigungsmagnetisierung der als rein ferromagnetische Phase vorliegenden Legierung bekannt (etwa durch eine Referenzmessung oder durch legierungsabhängige Korrekturfaktoren), kann über die gemessene Sättigungsmagnetisierung des zu untersuchenden Gefüges (ferro- und paramagnetische Phasen liegen vor) der Restaustenitanteil ermittelt werden [110].

3.3 Charakterisierung von Ausscheidungen

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen: Die Charakterisierung von sehr feinen Ausscheidungen erfolgte mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) (Spiradek-Hahn, K., und Brabetz, M., Montanuniversität Leoben, Alloy Development Group). Die Untersuchungen wurden an Durchstrahlungselektronenmikroskopen „Philips CM20 STEM“ und „Tecnai F20“ bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Proben wurden dazu mechanisch gedünnt und bis auf Elektronentransparenz elektropoliert. Die Abbildung größerer Ausscheidungen erfolgte durch Sekundärelektronendetektion. Zur detaillierten Abbildung und Charakterisierung sehr feiner Ausscheidungen, deren Größe, Dichte, Verteilung und Zusammensetzung wurden Hellfeld- bzw. Dunkelfeldabbildungen, Elektronenbeugung, HAADF-Abbildung (High Angle Annular Dark Field) sowie EDX herangezogen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX): Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Ausscheidungen wurde EDX bei den REM- und TEM-Untersuchungen angewandt. Bei EDX-Analysen wird ein Punkt auf der Probe mit einem Elektronenstrahl beschossen. Durch die Anregung der Atome werden Elektronen aus kernnahen Schalen entfernt. Das Auffüllen der gebildeten Lücke mit einem höherenergetischen Elektron aus weiter vom Kern entfernten Schalen führt wieder zu einem energetisch stabilen Zustand. Die Energiedifferenz beim Übergang des Elektrons aus der höherenergetischen in die niederenergetische Schale wird in Form von der für das Element charakteristischen Röntgenstrahlung frei und von einem Detektor gemessen. Verschiedene Elektronenübergänge sind für ein Element möglich; im Röntgenspektrum (Energie-Intensität) treten für ein Element an mehreren Energiezuständen hohe Intensitäten auf. Aus dem Energie-Intensitätsverlauf im Röntgenspektrum kann die chemische Zusammensetzung des angeregten Punktes festgestellt werden.

Nasschemische Untersuchungen: Mit nasschemischen Untersuchungen kann die Abbindung von Mikrolegierungselementen durch Ausscheidungen nachgewiesen werden. Dazu werden

Materialspäne in einer Lösung aus Jod mit Methanol gekocht. Beim Kochprozess geht das Matrixmaterial in Lösung, Ausscheidungen (Karbide, Nitride, Karbonitride, Oxide u. dgl.) verbleiben als Feststoff in der Lösung. Die Lösung wird über einen Zelluloseacetatfilter mit einer Porengröße von 200 nm filtriert. Anschließend werden die im Filter befindlichen Partikel durch das Abrauchen des Filters in $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ freigelegt. Das verbleibende Feststoffgemenge wird mittels der Plasma-Emissionsspektroskopie analysiert. Dabei kann festgestellt werden, ob und zu welchen Massenanteilen Mikrolegierungselemente in dem Gemenge aus Partikeln abgebunden vorliegen. Eine Auftrennung der Abbindung der Mikrolegierungselemente in Karbide, Nitride u. dgl. ist nicht möglich, da der analysierte Stoff ein Agglomerat von diversen Ausscheidungen ist. Da Ausscheidungen kleiner als die Porengröße des Filters nicht im Filter gehalten werden können, ist die Quantifizierung des Massenanteils abgebundener Mikrolegierungselemente jedoch ungenau.

3.4 Bestimmung von Oxidbelägen

Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES): GDOES ist eine Analysemethode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung oberflächennaher Schichten und kann dazu verwendet werden, die Oxidbelegung an Proben zu charakterisieren. Bei GDOES wird die zu untersuchende Probe in einer Kammer unter Argondruck in einem Gleichspannungsplasma kathodisch geschaltet. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen der Probe und einer Gegenelektrode kommt es zur Bildung eines Glimmentladungsplasmas mit Argonionen. Die Argonionen treffen aufgrund der elektrischen Spannung zwischen Anode und Kathode mit hoher Geschwindigkeit auf der Kathode auf. Durch das Bombardement mit ionisierten Argonteilchen werden von der Probenoberfläche Atome abgesputtert (cathodic sputtering) und gelangen durch Diffusion in das Argonplasma. Infolge des Sputterprozesses kommt es zu einem schichtweisen Abtrag der Probe. Unelastische Stoßprozesse zwischen Ionen und Elektronen im Plasma mit den abgesputterten Atomen regen Letztere an, was zum Emittieren einer elektromagnetischen Strahlung im ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Bereich führt. Die von den abgesputterten Atomen spezifische emittierte elektromagnetische Strahlung wird durch eine Spektralanalyse erfasst, sodass eine Zuordnung der abgesputterten Atome zu einem bestimmten Element möglich ist. Rohdaten der GDOES-Messung sind Profile aus Intensität und Sputter-Zeit, welche qualitativ Auskunft über die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Tiefe geben, jedoch keine unmittelbare Quantifizierung der Konzentration an Elementen über die Abtragungstiefe darstellen [111].

3.5 Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehalts

Trägergasheißextraktion: Zur Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehalts in Proben wurde ein Trägergasheißextraktionsgerät „DH 603“ der Firma „Leco“ verwendet. Bei der Trägergasheißextraktion wird die Probe auf 1050 °C erwärmt; der Wasserstoff wird dadurch ausgetrieben und mit einem Trägergas (Stickstoff) zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor transportiert. Im Wärmeleitfähigkeitsdetektor wird im Vergleich zum reinen Trägergas die veränderte Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches Wasserstoff/Trägergas in ein elektrisches Signal umgewandelt. Dazu sind eine Mess- und eine Referenzzelle über eine Wheatstonesche Brückenschaltung miteinander verbunden. In beiden Zellen befindet sich ein Heizdraht. In der Referenzzelle wird dieser Draht vom reinen Trägergas, in der Messzelle vom Gasgemisch Wasserstoff/Trägergas umspült. Durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit zwischen reinem Trägergas und dem Gasgemisch Wasserstoff/Trägergas ist der Wärmestrom vom Heizdraht zum umströmenden Medium in der Mess- und Referenzzelle verschieden. Damit sind auch die Temperatur und der elektrische Widerstand der Heizdrähte unterschiedlich. Durch die Brückenschaltung kann zwischen den Zellen eine Potentialdifferenz festgestellt werden. Das infolge der Potentialdifferenz messbare elektrische Signal ist proportional der Wasserstoffkonzentration im Trägergas und damit proportional der aus der Probe ausgetriebenen Menge an Wasserstoff. Über eine Kalibrierung mit Referenzmaterialien, welche eine bestimmte Masse aufweisen und eine bestimmte Menge an Wasserstoff enthalten, kann das gemessene Signal einer Wasserstoffkonzentration zugeordnet werden.

3.6 Aufbau und Anwendung der Diffusionsmeseinrichtung

3.6.1 Aufbau der Diffusionsmeseinrichtung

In Abbildung 8 ist eine Skizze der Diffusionsmeseinrichtung dargestellt. Die Doppelzelle besteht aus Quarzglas. Zwischen beiden Zellen befindet sich die Diffusionsprobe, abgedichtet wird die Doppelzelle mit Polytetrafluorethylen-Ringen. Für die Diffusionsmessungen wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet, die Probenmessfläche und damit die oxidationsseitige Wasserstoffdurchtrittsfläche betrug im eingebauten Zustand bei Anpressung der Dichtringe $A_{\text{ox}} = 13,5 \text{ cm}^2$. Als Elektrolyt wurde kathoden- und oxidationsseitig eine 0,1 N NaOH-Lösung verwendet [112], als Gegenelektroden dienten im Kathoden- und Oxidationsraum Platinplättchen. Das Anodenpotential betrug +0,3 V bezogen auf eine Ag/AgCl

Elektrode in 3 mol/l KCl. Versuche an einem Dualphasenstahl zeigten bei den gewählten Beladestromdichten (siehe 3.6.3), dass dieses Anodenpotential ausreicht, um den gesamten durchgetretenen Wasserstoff zu oxidieren. Eine Erhöhung des Anodenpotentials auf +0,4 V und +0,5 V führte zu keiner Erhöhung des stationären Permeationstroms. Beide Zellräume der Doppelzelle sind beheizbar; die Elektrolyte in beiden Zellen wurden durch Glaswendeln, die mit Warmwasser durchströmt wurden, erwärmt. Die Prüfung der eingestellten Elektrolyttemperatur erfolgte mit Quecksilberthermometern. Ein Umwälzthermostat diente zur Warmwassersertemperierung. Als Potentiostat zur Aufzeichnung des Oxidationsstroms wurde ein „Princeton Applied Research Model 263A“ bzw. „solartron analytical Model 1285 Potentiostat/Galvanostat“ verwendet, zum galvanostatischen Einstellen einer konstanten Wasserstoffkonzentration an der Probenoberfläche ein „Jaisle Potentiostat-Galvanostat IMP 83 PC“. Ein Trenntransformator (Wechselstromversorgung „Block BR 351“) zwischen dem Galvanostat und dem Stromversorgungsnetz verhinderte Ringerden und Rückkoppelungen zwischen dem verwendeten Galvanostat und dem Potentiostat, ein Faradaykäfig um die Diffusionsmesszelle sorgte für eine verbesserte Abschirmung elektromagnetischer Felder. Durch eine kontinuierliche Argonspülung in beiden Zellräumen konnte das Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung in die Zellen und damit ein Verfälschen des Oxidationsstroms verhindert werden. Das zuströmende Argon wurde in einer Waschflasche mit 0,1 N NaOH befeuchtet. Um abströmseitig einen eventuellen Sauerstoffzutritt zu unterbinden, erfolgte eine Trennung zwischen Gasaustritt und Atmosphäre mit Waschflaschen, die ebenfalls mit 0,1 N NaOH befüllte waren.

3.6.2 Diffusionsprobenpräparation

Das Freihalten der Probe von Oxiden ist bei Diffusionsmessungen für die Qualität der Messung entscheidend. So konnten Bouhattate et al. [113] mittels numerischer Simulation aufzeigen, dass Oxidschichten an Diffusionsproben einen Einfluss auf die ermittelten Diffusionskoeffizienten haben. Die Wasserstoffdiffusivität in Oxiden ist niedriger als in Stahl, sodass Oxidschichten den effektiven Diffusionskoeffizienten verringern [113]. Bei gasförmiger Wasserstoffbeladung hemmen Oxide an der Wasserstoffeintrittsseite die Dissoziation von Wasserstoff und verringern die Wasserstoffabsorption [35]. Manolatos et al. [114] vermuten, dass am Beginn des Diffusionsexperiments der kathodische Strom Oberflächenoxide an der Beladeseite reduziert und dann erst Wasserstoff gebildet wird. Diese Verzögerung hängt von der Zusammensetzung des Oxids, der Oxidschichtdicke und der Kathodenstromdichte ab. Durch den

Abbau der Oxidschicht und durch die verzögerte Wasserstoffbildung variieren die Randbedingungen des Experiments, sodass die Messung verfälscht wird [114]. Eine oxidationsseitige Oxidschicht kann Wasserstoff lösen; damit ist die Konzentration auf der Oxidationsseite nicht null, was zu einem verringerten Konzentrationsgradienten und zu einem geringeren Permeationsstrom führt [115]. Juilfs [116] wies nach, dass sich eine Stahlprobe beim Kontakt mit verdünnter Natronlauge spontan mit einer Hydroxidschicht überzieht, die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wurde beobachtet. Palladiumschichten auf beiden Seiten der Diffusionsprobe verhindern jedoch die Bildung von Oxidschichten an der Luft und in Elektrolyten [114]. Mit einem Palladiumüberzug können Oberflächenveränderungen verhindert und stationäre Randbedingungen erzielt werden [117]. Palladiumschichten an der Probenoberfläche stellen oxidationsseitig eine vollständige Oxidation des durchgetretenen Wasserstoffs sicher, sodass eine Wasserstoffrekombination zu molekularem Wasserstoff verhindert wird [113, 117].

Um Oberflächeneffekte auszuschließen, wurden alle Diffusionsproben in dieser Arbeit beidseitig mit Palladium überzogen. Verschiedene Elektrolyten können zur elektrochemischen Abscheidung dünner Palladiumschichten verwendet werden. Nach Manolatos und Jerome [118] ergeben sich gut haftende Palladiumschichten mit weniger als $0,1 \mu\text{m}$ Dicke in einem Elektrolyt bestehend aus 28 m% NH_4OH mit 5 g/l PdCl_2 bei einer Stromdichte von 2 mA/cm^2 und einer Abscheidezeit von 90 s. Vor der Abscheidung werden die Proben in 18 N HCl gebeizt (um Restoxide zu entfernen) und anschließend ohne Spülung mit entionisiertem Wasser direkt in das Palladiumbad eingesetzt. Die dadurch auftretende Verringerung des pH-Wertes des Bades durch eingebrachte HCl -Rückstände erfordert einen häufigen Badwechsel [118]. Machu [119] verweist auf einen Elektrolyten für die Palladinierung, welcher aus 5 g/l PdCl_2 , 55 g/l Ammoniumphosphat, 240 g/l Natriumphosphat und 3,5 g/l Benzoesäure besteht [Dreyfuss, in: 119]. Mit einer Ammoniaklösung sollte ein pH-Wert von 10 eingestellt werden, die Palladinierung erfolgt bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Eigene Versuche zeigten jedoch, dass sich die Herstellung dieses Palladiumbades aufgrund der schlechten Löslichkeit des PdCl_2 als schwierig erweist. Anwendungen dieser Palladiumlösung zur Palladinierung finden sich aber in zahlreichen Literaturstellen [24, 30, 92].

Ein fertig angesetztes Palladiumbad bietet u. a. die Firma „Atotech“ (Pallacor HT) an. Dieses Bad ist ein Elektrolyt aus 5 g/l Tetraaminpalladium(II)chlorid, gelöst in Ammoniumhydrogenphosphat und Ammoniumchlorid, der pH-Wert der Lösung beträgt 7. Dieses fertige Palladiumbad wurde zur Palladinierung von Diffusionsproben in dieser Arbeit verwendet. Die Oberflächenbeschaffenheit und Reinheit und damit die Probenpräparation ist für die Qualität der aufgetragenen Palladiumschicht entscheidend. Die Diffusionsproben wurden beidseitig

nass mit Schleifpapier mit einer Körnung von 1200 geschliffen und mindestens 15 Minuten im Ultraschallbad in Tetrahydrofuran gereinigt und entfettet. Anschließend wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gespült und in einer Lösung aus 0,1 N NaOH, mit Zitronensäure auf $\text{pH} = 8$ eingestellt, kathodisch kurz gereinigt und wiederum mit entionisiertem Wasser gespült. Um eine gute Schichtqualität zu erreichen, wurden die Proben vor der Abscheidung für 5 s in einer Lösung aus 5 g/l NaF, gelöst in 50 ml/l H_2SO_4 , aktiviert. Diese Aktivierung dient dazu, Restoxide zu entfernen und die Oberflächenreaktivität bzw. die Nukleationsrate während des elektrochemischen Abscheidens zu steigern. Nach einer weiteren Spülung mit entionisiertem Wasser wurden die Proben unter angelegter Spannung in das 50 °C warme Palladiumbad eingebracht und beidseitig für 4 min bei einer Stromdichte von 2 mA/cm^2 palladiert. Damit ergab sich eine festhaftende und dichte Palladiumschicht. Untersuchungen mit dem REM an abgeschabten Palladiumschichtblättern zeigten eine Schichtdicke von 170 nm bis 180 nm. Nach anschließender Reinigung im Ultraschallbad in Tetrahydrofuran konnten die in Aluminiumfolie verpackten Proben im Exsikkator zwischengelagert werden. Alle verwendeten Chemikalien entsprachen der *pro analysis*-Qualität.

3.6.3 Ablauf der Diffusionsmessungen

Nach dem Einbau der Diffusionsprobe in die Doppelzelle erfolgte eine mehrminütige Argonspülung beider Zellen, um die Luft und damit den Sauerstoff aus den Kammern zu entfernen. Anschließend wurden beide Zellen mit dem Elektrolyten unter fortwährender Argonspülung befüllt und das System auf 27 °C erwärmt. Alle weiteren Prozessschritte erfolgten unter kontinuierlicher Argonspülung der beiden Zellen. Nach dem Einstellen des thermischen Gleichgewichts wurde oxidationsseitig das Anodenpotential von +0,3 V aktiviert und damit die Blindstromsignalerfassung gestartet. Über die Gesamtheit der gemessenen Proben betrug der minimale bzw. maximale Blindstromwert $0,05 \mu\text{A}$ bzw. $1,5 \mu\text{A}$. Durch das angelegte Oxidationspotential während der Blindstromerfassung kann in reversiblen Fällen gebundener Wasserstoff effundieren und oxidiert werden, an irreversiblen Fällen gebundener Wasserstoff verbleibt jedoch in der Probe [94]. Den Verlauf der elektrischen Beladestromdichte und des gemessenen Oxidationsstroms zeigt Abbildung 12. Nachdem sich ein konstantes Blindstromsignal eingestellt hatte, wurde die kathodische Beladung mit einer Stromdichte von $110 \mu\text{A/cm}^2$ (Abbildung 12 i_1) gestartet. Bei der ersten Wasserstoffbeladung einer Probe wirken reversible und irreversible Fallen. Die Proben-Erstbeladung diente zur Sättigung irreversibler Fallen,

sodass für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten nur mehr die Wirkung reversibler Fallen eingeht [63, 93, 94, 96, 104].

Nachdem sich nach der Erstbeladung ein konstanter Permeationsstrom eingestellt hatte, erfolgte eine Veränderung der Stromdichte um Abbau- bzw. Aufbaukurven bei 27 °C zu generieren, welche nur noch durch reversible Fallen beeinflusst sind. Anschließend wurde die Temperatur auf 40 °C bzw. im Weiteren auf 60 °C erhöht; bei jeder Temperatur wurden drei Aufbau- und Abbaukurven erfasst. Die Stromdichte für die Aufbaukurven betrug maximal 2,2 mA/cm² (Abbildung 12, i_{auf}) bei 27 °C, für höhere Temperaturen wurde die Beladestromdichte verringert. Die Stromdichte für die Abbautransienten wurde mit 37 µA/cm² gewählt (Abbildung 12, i_{ab}). Die Verringerung der Stromdichte für die Abbautransienten auf 0 µA/cm² würde erwarten lassen, dass das Stromsignal der Abbautransiente auf den Blindstromwert fällt, sofern die Effusionswirkung irreversibler Fallen vollkommen ausgeschlossen ist. Vorversuche zeigten jedoch, dass sich das Stromsignal in diesem Fall stark verzögert einpendelt und daher die Abbaukurven mit den Aufbaukurven nicht korrelieren. Dies weist auf eine Wasserstoffeffusion aus irreversiblen, höherenergetischen Fallen hin. Um irreversible Fallen auch während der Bildung der Abbautransienten weiterhin gesättigt zu halten, wurde für die Abbautransienten an der Beladeseite eine Stromdichte von 37 µA/cm² eingestellt.

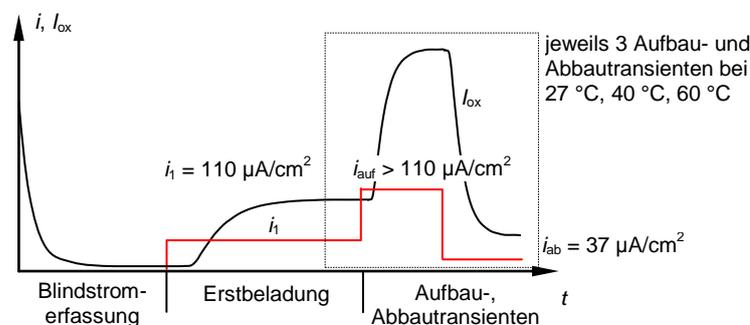


Abbildung 12: Verlauf der Beladestromdichte i und des gemessenen Stroms I_{ox} bei den Diffusionsmessungen.

Da bei langen Messzeiten die Gefahr besteht, dass aus der Oxidationszelle Natronlauge in die Kaliumchloridlösung der Bezugselektrode diffundiert und sich damit das Oxidationspotential verändert, wurde für jede neu eingebaute Probe der Kaliumchloridelektrolyt der Bezugselektrode ausgetauscht.

3.6.4 Auswertung der Diffusionsmessergebnisse

Mittlere Probendicke: Die Diffusionsproben wurden vor der Palladinierung geschliffen. Dazu war es erforderlich, die Proben auf einen Probenhalter einer Einspindel-Poliermaschine aufzukleben. Aufgrund der Nachgiebigkeit des Klebstoffes kam es zu geringen Dicken-schwankungen über die Probenfläche; daher musste für die Auswertung der Diffusionsmes-sungen eine mittlere Probendicke ermittelt werden. Bei einer konstanten Wasserstoffkonzentration c_{H}^e an der Beladeseite ergibt sich für einen Teilbereich der Probe mit der Oxidationsflä- che A_k ($\sum_k A_k = A_{\text{ox}}$) im stationären Permeationszustand die Stromdichte $i(A_k) = F D c_{\text{H}}^e / d_k$ (siehe (33) und (35)), d_k ist die Probendicke dieses Teilbereichs der Probe. Zwischen dem gemessenen Oxidationsstrom I_{ox} im stationären Permeationszustand, der Stromdichte des Teilbereichs und der mittleren Probendicke d_m besteht der Zusammenhang

$$I_{\text{ox}} = \sum_k i(A_k) A_k = \underbrace{F D c_{\text{H}}^e}_{a} \underbrace{\sum_k \frac{A_k}{d_k}}_b = F D c_{\text{H}}^e A_{\text{ox}} / d_m. \quad (93)$$

Mit (93) ergibt sich aus den Termen a und b für die mittlere Probendicke

$$d_m = \frac{A_{\text{ox}}}{\sum_k A_k / d_k}. \quad (94)$$

Für die Bestimmung der mittleren Probendicke wurde für die Reihe in (94) die Wasserstoff- austrittsfläche (Oxidationsfläche) der Probe in 17 Teilbereiche unterteilt und die Dicke für jeden Teilbereich mit einer Bügelmessschraube durch je einen Messpunkt erfasst.

Diffusionskoeffizient: Bei jeder Temperatur wurde der effektive Diffusionskoeffizient für mindestens drei Abbautransienten ermittelt. Im Abschnitt 2.9.2 wurden drei Möglichkeiten zur Ermittlung von D_{eff} vorgestellt. Die Verwendung der Durchbruchzeit t_b zur Bestimmung von D_{eff} (siehe (50)) bedarf des Anlegens einer Tangente in den Wendepunkt der Transiente. Da der Wendepunkt in den Transienten nur ungenau feststellbar ist und fehlerhaft angelegte Tangenten starke Auswirkungen auf t_b und zufolge (50) auf den Diffusionskoeffizienten ha- ben, wurde die Anwendung von (50) bzw. der Durchbruchzeit verworfen. Die Ermittlung von D_{eff} erfolgte daher über alle Messungen mit der „Time-Lag“-Methode durch Anwendung von (51).

Berechnung der Enthalpie und der Dichte reversibler Fallen: Zur Berechnung der effektiven Fallendichte N_{teff} und der Bindungsenthalpie von reversiblen Fallen ΔH_t wurde (90) ange- wandt. Die Berechnung von N_{teff} und ΔH_t beruht damit auf einer Konzentrationsunabhängig- keit von D_{eff} . Zur Anwendung von (90) ist der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff D_L im

idealen Eisengitter erforderlich. Die Literaturwerte für D_L streuen. In [120] wird für den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in α -Eisen eine Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben. Brass und Collet-Lacoste [121] geben für den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten D_L bei Reineisen Werte von $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ an (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Zakroczymski [95] hat an Armco-Eisen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ Diffusionskoeffizienten von $7,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ gemessen, Addach et al. [122] ermittelten an Reineisen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Diffusionskoeffizienten von $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Hadam und Zakroczymski [17 in 68] geben für den Diffusionskoeffizienten bei fehlerfreiem Eisen $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Kiuchi und McLellan [123] empfehlen als Ergebnis einer umfangreichen Analyse von publizierten Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ $D_L = 7,23 \cdot 10^{-4} \exp(-5,69 \text{ kJ/mol}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$ bei α -Eisen. Riecke und Bohnenkamp [104] führten Diffusionsmessungen an rekristallisiertem α -Eisen durch und geben $D_L = (5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \exp(-(4,15 \pm 0,3) \text{ kJ/mol}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$ für den Diffusionskoeffizienten an; die Ergebnisse von Riecke und Bohnenkamp [104] werden in zahlreichen Literaturstellen für D_L herangezogen [30, 63, 64, 92, 93, 96]. Für die Berechnung der effektiven Fallendichte und der Bindungsenthalpie von reversiblen Fallen wurde in dieser Arbeit der von Riecke und Bohnenkamp [104] ermittelte mittlere Diffusionskoeffizient verwendet, $D_L = 5,1 \cdot 10^{-4} \exp(-4,15 \text{ kJ/mol}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.7 Wasserstoffbeladung der Lochzugproben, Langsam- und Schnellzugproben

Für die Lochzug-, Langsam- und Schnellzugversuche wurde der Wasserstoff elektrochemisch vor der mechanischen Belastung in die Probe eingebracht. Die Beladeparameter sind in Tabelle 5 angegeben. Die kathodische Wasserstoffbeladung erfolgte bei Raumtemperatur, Titan-Iridiumelektroden dienten als Anoden.

Tabelle 5: Randbedingungen für die elektrochemische Wasserstoffbeladung.

Versuch	Elektrolyt	Stromdichte	Beladezeit
Lochzugversuch	1 N H_2SO_4 mit 10 mg/l Thio- harnstoff	10 mA/cm ²	10 min
Langsamzugversuch			30 min
Schnellzugversuch			30 min
			30 min

Falsch gewählte Randbedingungen (Elektrolyt, Rekombinationshemmer, zu hohe Beladezeit bzw. Stromdichte) bei elektrochemischer Wasserstoffbeladung können zu Oberflächenschäden an Proben führen; unter der Oberfläche bilden sich blasenförmige Aufreißungen,

sogenannte Blister [35, 48, 72, 124-126]. Liegen unter der Oberfläche sehr hohe Wasserstoffkonzentrationen vor, so kann sich molekularer Wasserstoff entwickeln, diese Gasanreicherungen führen zur Bildung von Aufreißungen, die sich durch Beulen an der Oberfläche äußern [35, 124]. Ist der Wasserstoffabsorptionsstrom im oberflächennahen Bereich der Probe höher als der durch die Diffusivität begrenzte Wasserstoffstrom in das Innere der Probe, so tritt oberflächennah eine Übersättigung mit Wasserstoff auf. Als Konsequenz bildet sich molekularer Wasserstoff unter der Oberfläche; dadurch entstehen Blister [126]. Diese Aufreißungen bzw. Beulen können mehrere Mikrometer groß sein. Abbildung 13 a zeigt Blister an einem ULC Stahl [125]. Die Aufreißungen stellen Kerben dar und verändern die oberflächennahen Spannungen an den Proben, was bei Zugversuchen zum Abfall mechanischer Kennwerte, wie der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung, führen kann [48, 126]. Bei einer elektrochemischen Beladung gilt es daher, Blisterbildung durch geringe Stromdichten und Wasserstoffbeladezeiten zu vermeiden.

Lochzug-, Schnell- und Langsamzugproben der vier Stahltypen verschiedener Legierungen wurden mit den Parametern nach Tabelle 5 wasserstoffbeladen und Querschliffe der Proben im REM auf Aufreißungen überprüft. Bei keiner Probe waren oberflächennahe Aufreißungen nachweisbar (siehe Abbildung 13 c). Die angewandte Beladestromdichte von 10 mA/cm^2 scheint beim verwendeten Elektrolyt und den gewählten Beladezeiten keine Blister zu initiieren. Ein Versuch an Blechen des Stahltyps CP1400 (die Oberfläche der Bleche wurde mit einem Schleifpapier mit einer Körnung von 1200 geschliffen) zeigte selbst nach 14 h Beladung mit der nach Tabelle 5 gewählten Stromdichte und dem Elektrolyt keine Blister an der Oberfläche (vgl. Abbildung 13 a und Abbildung 13 b). Blisterbildung kann daher bei den gewählten Beladebedingungen für die untersuchten Stähle ausgeschlossen werden.

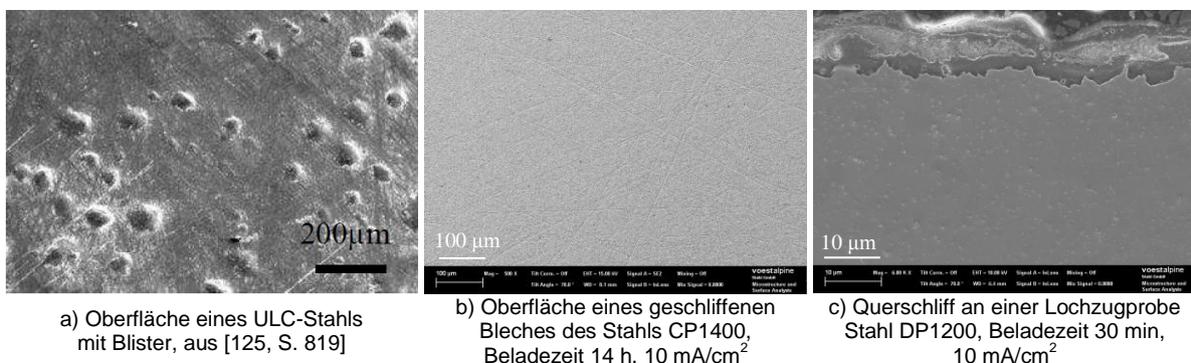


Abbildung 13: a) Blister an einem ULC-Stahl; aus [125, S. 819]. REM-Bild der Oberfläche (b) und Querschliff (c) von in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ mit 10 mg/l Thioharnstoff wasserstoffbeladenen Proben. Die weißen Flecken im Substrat in Abbildung c) sind unzureichend entfernte, vom Polieren des Querschliffs stammende Siliziumoxide.

3.8 Standzeitversuche mit Lochzugproben (IHE)

Für die Lochzugversuche wurden nach dem Glühen in Schwefelsäure gebeizte Bleche in einem alkalischen Reiniger entfettet und nochmals in 25 m% HCl mit 5 g/l Hexamethylentetramin als Beizinhibitor gebeizt. Anschließend erfolgte die Lagerung der Bleche in einem Exsikkator. Vor der Wasserstoffbeladung wurden die Bleche nochmals alkalisch gereinigt und für 30 s in 36 m% HCl mit 10 g/l Hexamethylentetramin gebeizt. Anschließend erfolgte die Wasserstoffbeladung gemäß Tabelle 5. Um die Effusion des eingebrachten Wasserstoffs zu vermeiden, wurde unmittelbar nach der Wasserstoffbeladung auf beiden Seiten der Bleche mit einem Labor-Verzinkungssimulator elektrochemisch eine 8 μm dicke Zinkschicht aufgebracht. Diese hat eine stark verringerte Wasserstoffpermeabilität und verhindert damit die Wasserstoffeffusion [28, 127-129]. Die Oberflächenverzinkung entspricht einem typischen Schritt der Behandlung von Blechen für Automobilanwendungen, welche aufgrund vorlaufender Prozessschritte mit Wasserstoff beladen sein können (siehe 2.2.1). Die Verzinkung erfolgte mit dem gleichen Industrie-Zinkelektrolyt auf der Basis von in Schwefelsäure gelöstem Zink, der auch für die elektrolytische Verzinkung von Blechen bei voestalpine verwendet wird. Die Stromdichte betrug 800 mA/cm^2 bei einer Elektrolytströmungsgeschwindigkeit von 3 m/s, die Verzinkungsdauer je Seite betrug 20 s. Nach dem beidseitigen Verzinken der Bleche wurden mit einer Schlagschere Streifen abgeschnitten und entsprechend der Lochzuggeometrie nach SEP 1970 [130] Löcher eingestanz (Abbildung 14 a). Ein Zentralloch ($\varnothing 20 \text{ mm}$) dient bei den Lochzugproben als Lochkerbe; die beiden äußeren Löcher sind zur Justierung der Probe im Spannwerkzeug nötig. Die Längsachsen der Lochzugproben lagen quer zur Walzrichtung. Nach dem Stanzen erfolgte die Lagerung der fertigen Proben in flüssigem Stickstoff. Durch Druckluft konnten die Proben vor dem Aufbringen der Prüflast rasch auf Raumtemperatur erwärmt werden. Die nicht weiter nachbearbeiteten, unverzinkten Schnitt- und Stanzkanten der Probe simulierten die reale Anwendung von Blechen in der Automobilfertigung.

Die Spanneinheit (siehe Abbildung 14) besteht aus einem Stützring, einem fixierten Spannhalter darin und einem verschiebbaren, mit einer Gewindespindel zum Stützring verbundenen Spannhalter. Durch das Verdrehen der Gewindespindel kommt es zum Verschieben des mobilen Spannhalters bzw. zum Dehnen der Lochzugprobe und gleichzeitig zum radialen Verzerren des Stützrings. Die radiale Verzerrung des Stützrings ist proportional zur Probenprüfkraft, die radiale elastische Nachgiebigkeit des Stützrings in Abhängigkeit der Prüfkraft ist aus Kalibrierungen bekannt. Mit einer Messuhr werden die Verzerrung des Stützrings und

damit die Prüfkraft eingestellt. Konische Spannbacken dienen zur kraftschlüssigen Übertragung der Prüfkraft auf die Lochzugprobe. Beim Versagen der Lochzugproben entspannen sich die elastisch verzerrten Stützringe, was zur Unterbrechung eines induktiven Messaufnehmers führt und ein analoges Zeiterfassungsgerät stoppt. Die Prüfkraft wurde so gewählt, dass die Nennspannung σ_N im Kerbquerschnitt 100 % der 0,2 % Dehngrenze $R_{p0,2}$ entsprach. Vorversuche mit unbeladenen Proben zeigten, dass bei Proben mit sehr hohem Streckgrenzenverhältnis ($R_{p0,2}/R_m$) bei einer Belastung mit $\sigma_N = R_{p0,2}$ aufgrund der Kerbwirkung des Kerblochs mitunter während der Lastaufbringung ein Bruch eintritt. Daher wurde in Anlehnung an Thiessen et al. [71] für Proben mit einem Streckgrenzenverhältnis $R_{p0,2}/R_m > 0,9$ die Prüflast so verändert, dass die Nennspannung σ_N 80 % der Zugfestigkeit R_m entsprach. Für die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit wurde ein Mittelwert aus zwei Querzugproben (Zugprobe siehe 3.2) herangezogen. Entsprechend SEP 1970 [130] galt eine Probe als Durchläufer, wenn innerhalb von 96 h kein Bruch eintrat.

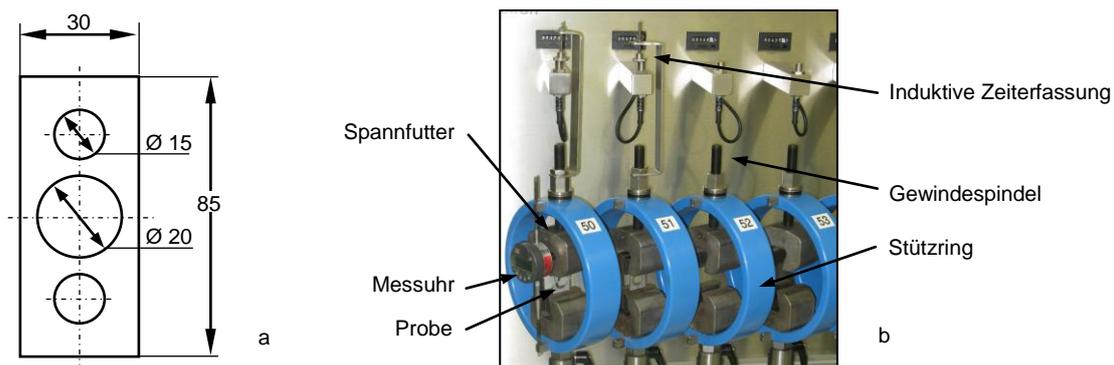


Abbildung 14: a) Geometrie der Lochzugprobe, b) Aufbau der Spaneinrichtung für die Lochzugversuche.

Für jeden Stahltyp aller Legierungen und für jede Wasserstoffbeladezeit wurden mindestens drei wasserstoffbeladene Lochzugproben getestet. Parallel dazu wurde für jeden Stahltyp jeder Legierung zusätzlich eine wasserstofffreie Lochzugprobe belastet, um auszuschließen, dass die gewählte Prüflast ohne Wasserstoffeinfluss durch die Kerbwirkung des Zentrallochs und Vorschädigung der Schnitt- und Stanzkanten zum Versagen führt. Alle ohne Wasserstoffeinfluss geprüften Proben waren Durchläufer. Dies garantiert, dass das Versagen der wasserstoffbeladenen Proben ein wasserstoffinduziertes Phänomen ist.

3.9 Standzeitversuche mit Bügelproben ausgelagert in NH_4SCN (HEE)

Für die HEE-Versuche wurden aus geglähten, in Schwefelsäure gebeizten Tafeln entsprechend SEP 1970 [130] Streifen nach Abbildung 15 b hergestellt. Die Längsachsen der Streifen lagen quer zur Walzrichtung. Bei allen Proben wurden die Längskanten mit einer Schleifscheibe mit einer Körnung von 60 geschliffen. Anschließend wurden die Bleche alkalisch im Ultraschallbad gereinigt, in 25 m% HCl mit 5 g/l Hexamethylentetramin gebeizt und umgeformt. In Abbildung 15 a ist eine fertige Bügelprobe dargestellt. Die Prozessschritte beim Umformen des Blechstreifens zur Bügelprobe können unterteilt werden in: 1) Umformen des Blechstreifens unter Verwendung eines Drei-Punkt-Biegewerkzeuges mit Umformschwert und zwei Auflagern, 2) Einsetzen der Isolierscheiben in die Löcher, 3) Verspannen der Flansche mit Schraube und Mutter (sodass beide Schenkel der Probe parallel ausgerichtet sind), 4) Entfernen des Biegeschwertes und Ausbau der verspannten Probe. Die aus Polytetrafluorethylen hergestellten Isolierscheiben dienen zur Trennung von der Verschraubung und der Probe, um bei der Auslagerung eine Kontaktkorrosion zu unterbinden. Die Lagerung der Proben nach dem Umformen erfolgte im Exsikkator.

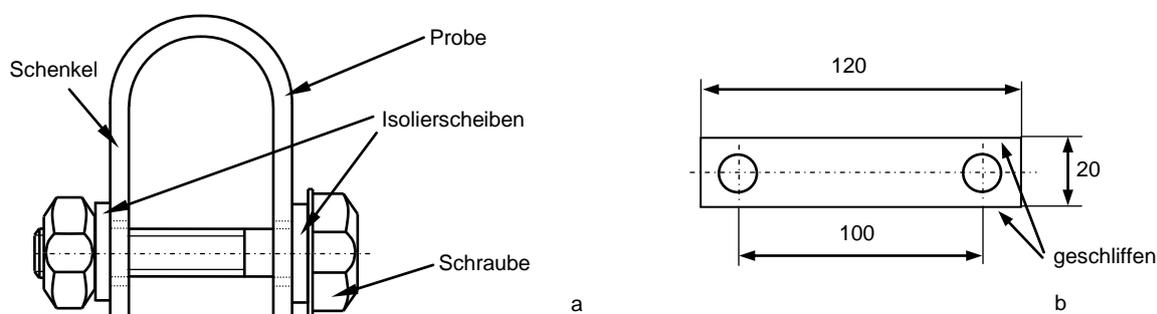


Abbildung 15: Geometrie der Bügelproben für HEE-Tests. **a)** Probe im verspannten Zustand, **b)** Probenrohling vor dem Biegen.

Vor der Auslagerung der Proben im wasserstoffbildenden Medium erfolgte eine nochmalige Reinigung in einem alkalischen Bad sowie in Aceton im Ultraschallbecken. Die Proben wurden anschließend in einer Lösung aus 20 m% Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN) bei 50 ± 2 °C ausgelagert. Es wurden jeweils 16 Proben in 2 Liter Lösung in einem verschlossenen Glasgefäß mit Dimroth-Laborkühler exponiert; die Beheizung erfolgte entweder über eine Heizplatte oder im Wasserbad. Die gesamte Oberfläche jeder Probe war vollständig mit der Ammoniumthiocyanatlösung bedeckt. Zur Überwachung der Badtemperatur dienten Queck-

silberthermometer. Die Bügelproben verblieben bis zum vollständigen Bruch der Probe im Bad. Die Proben wurden intervallweise aus dem Bad genommen und auf Schädigung inspiziert. In Anlehnung an SEP 1970 [130] galten Proben ohne Rissbildung nach 720 h als Durchläufer und bezüglich Wasserstoffversprödung im gewählten Medium als unsensibel.

Ammoniumthiocyanatlösungen werden häufig sowohl zur Wasserstoffbeladung als auch in HEE-Tests als korrosives Medium verwendet [86, 131-137]. Lösungen aus NH_4SCN bieten im Vergleich zu HCl -Lösungen den Vorteil eines weit geringeren Materialabtrages [134]. Takagi und Toji [134] verglichen den Masseverlust von Bügelproben eines Dualphasenstahls in einer HCl -Lösung und in einer 20 m% NH_4SCN -Lösung. In der HCl -Lösung mit dem pH-Wert 1 betrug der Masseverlust nach 72 h 17 %, in der NH_4SCN -Lösung nach 96 h nur 0,08 %. Bei HCl -Lösungen kann das Problem auftreten, dass wasserstoffinduzierte Risse durch den Materialabtrag wieder entfernt werden und damit nicht wachsen können [134].

Der pH-Wert der 20 m% NH_4SCN -Lösung bei 50 °C betrug vor der Probenauslagerung $4,3 \pm 0,2$. Nach 24 h Exposition der Proben stieg der pH-Wert auf 6 und betrug über die gesamte Versuchsdauer $6 \pm 0,3$. Die gemessenen pH-Werte stimmen mit den Messergebnissen aus den Auslagerungsversuchen von Spannstählen [136] überein. In der sauren Ammoniumthiocyanatlösung findet eine Redox-Reaktion durch anodische Auflösung der Metalle und eine Reduktion der freien Wasserstoffionen statt [136]



Die saure Lösung stellt sich infolge der Dissoziation von NH_4SCN ein. Durch die Redox-Reaktion ist atomarer Wasserstoff an der Probenoberfläche verfügbar und kann von der Probe ad- und absorbiert werden. Röntgenbeugungsmessungen zeigten, dass sich an der Probenoberfläche von Spannbetonstählen komplexe Zyanide, wie $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, CuCN , $\text{Fe}_4[(\text{FeCN})_6]_3$ und $\text{Fe}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$, bilden. Diese Zyanide deuten auf den Zerfall des CNS^{-} -Ions bei Kontakt mit Metall und auf die Bildung eines CN^{-} -Ions hin [136].

Um bei den ausgelagerten Bügelproben verschiedene Dehnungen zu simulieren, wurden je vier Proben mit Biegeradius 8 mm und 10 mm für jeden Stahltyp aller Legierungen ausgelagert. Die Tangentialdehnung in den Bügelproben berechnet sich mit [138]

$$\varepsilon_t = \ln(1 + y/\rho). \quad (97)$$

In (97) sind ρ der Krümmungsradius der neutralen Faser und y der Abstand von der neutralen Faser in radialer Richtung. Die maximale Zug-Tangentialdehnung an der Probenoberfläche kann ohne Berücksichtigung etwaiger elastischer Rückfederungen und Nachgiebigkeiten während des Umformvorganges mit $\varepsilon_{\text{tmax}} = \ln\{1 + t_{\text{B}}/(2R_{\text{B}} + t_{\text{B}})\}$ berechnet werden, R_{B} ist der Ra-

dius des Biegeschwertes und t_B die Blechdicke ($t_B = 1$ mm). Die maximale Zug-Tangentialdehnung $\varepsilon_{\text{tmax}}$ an der Probenoberfläche beträgt bei $R_B = 8$ mm 5,7 % bzw. bei $R_B = 10$ mm 4,7 %.

3.10 Langsam- und Schnellzugversuche

3.10.1 Untersuchte Kennwerte

Um den Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit bzw. der Dehnrate auf die Veränderung mechanischer Kennwerte ($R_{p0.2}$, R_m , A , volumenspezifische Brucharbeit W_{vol}) wasserstoffbeladener Proben zu erheben, wurden an den vier Stahlsorten der nicht mikrolegierten Schmelze und der Schmelzen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt Langsam- und Schnellzugversuche durchgeführt. Die volumenspezifische Brucharbeit, W_{vol} , kann aus den technische-Spannungs-Dehnungsdiagrammen bei einachsigem Zugversuch abgeleitet werden und ist ein Maß für die Duktilität des Werkstoffes. Die volumenspezifische Brucharbeit der Proben berechnet sich mit

$$W_{\text{vol}} = \int_0^{\Delta l_{\text{Bruch}}} \frac{F}{A_0} \frac{dl}{l_0} = \int_0^{\Delta l_{\text{Bruch}}} \sigma \frac{dl}{l_0} = \int_0^{\varepsilon_{\text{Bruch}}} \sigma d\varepsilon. \quad (98)$$

3.10.2 Langsamzugversuche

Für die Langsamzugversuche wurden Sonderzugproben mit einem vergrößerten Verhältnis Kopfbreite/Probenbreite verwendet, siehe Tabelle 6. Um sicherzustellen, dass die Proben im Schaft und nicht am Übergang Schaft/Kopf reißen, wurden alle Zugproben tailliert hergestellt. Die Proben wurden aus geglühten, in Schwefelsäure gebeizten Blechstreifen geschnitten, der Schaft wurde erodiert. Die Längsachsen der Zugproben verliefen parallel zur Walzrichtung. Nach einer alkalischen Reinigung der Zugproben erfolgte nochmals ein Beizen in 25 m% HCl mit 5 g/l Hexamethylentetramin. Anschließend lagerten die Proben im Exsikkator. Vor der Wasserstoffbeladung wurden die Probenköpfe mit einem säurefesten Klebeband isoliert, die Bleche nochmals alkalisch gereinigt, für 30 s in 36 m% HCl mit 10 g/l Hexamethylentetramin gebeizt und gemäß den Parametern der Tabelle 5 wasserstoffbeladen. Die Isolierung diente dazu, die Wasserstoffbeladung auf den Schaft der Probe zu konzentrieren. Nach der Beladung erfolgte sofort ein Verzinken der Proben im Becherglas, um die Wasserstoffeffusion zu unterbinden [28, 127-129]. Anschließend wurden die Proben in flüssigen Stickstoff eingelagert und

erst kurz vor dem Zugversuch mit Druckluft auf Raumtemperatur erwärmt. Die Langsamzugversuche erfolgten mit einer Dehnrates $d\varepsilon/dt$ von $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in einer Prüfmaschine der Firma „Messphysik“, Typ „Beta 200“, an der Fachhochschule Wels, Oberösterreich. Die Langsamzugversuche wurden damit im Vergleich zu den Standardzugversuchen nach ISO 6892, Teil 1 [106], 50-fach bzw. 417-fach langsamer durchgeführt. Für jeden Stahltyp der Legierungen wurden eine wasserstoffbeladene und eine unbeladene Langsamzugprobe geprüft.

Tabelle 6: Geometrie der Langsamzugproben, Maße in mm.

Langsamzugproben	
Breite b	$10 \pm 0,025$
Kopfbreite b_k	$28 \pm 0,5$
Übergangsradius R	$35 \pm 0,5$
Versuchslänge l_c	$60 \pm 0,5$
Gesamtlänge l_g	250 ± 1
Messlänge l_0	50

Aufgrund der Probengröße erfolgte die Verzinkung im Becherglas und nicht im Labor-Verzinkungssimulator. Da im Becherglas mit geringeren Stromdichten und fehlender Strömung des Zinkelektrolyten gearbeitet werden muss, war die Anwendung des großtechnischen Elektrolyts unmöglich. Es zeigte sich, dass bei fehlender Strömung nur durch den Einsatz von organischen Zusätzen, welche die Benetzbarkeit der zu verzinkenden Oberfläche verbessern, eine dichte Zinkschicht an den Schnittkanten und Oberflächen der Zugproben erzielt werden kann. Der verwendete Elektrolyt für die Verzinkung von Langsamzugproben bestand aus 53 g/l Zinkchlorid, 176 g/l Kaliumchlorid und 25 g/l Borsäure, gelöst in warmem Wasser. Der pH-Wert des Elektrolyten beträgt 5,0 bis 5,3. Als organische Beimengungen wurden 34,2 g/l des von der Firma „Atotech“ empfohlenen Zusatzes „Zylite HT“ (Natriumalkylphenolpolyglycoethersulfat) und 1 g/l „Zylite HT Glanzzusatz“ (Isopropylglykol, Benzylidenaceton, Natriumalkylphenolpolyglycol-ethersulfat) zugefügt. Die Verzinkung erfolgte bei Raumtemperatur mit 40 mA/cm^2 und einer Verzinkungsdauer von 15 min, für die Gegenelektroden wurde Reinzink verwendet. Die sich nach 15 min einstellende Zinkschicht mit einer Dicke zwischen $10 \text{ }\mu\text{m}$ und $16 \text{ }\mu\text{m}$ war dicht geschlossen, festhaftend, blasenfrei und wies eine homogene Dicke auf.

3.10.3 Schnellzugversuche

Die Probengeometrie für die Schnellzugversuche entsprach einer Sonderzugprobe nach SEP 1230 [139] (siehe Abbildung 16). Die Proben wurden aus geglühten, in Schwefelsäure gebeiz-

ten Blechstreifen geschnitten, der Schaft und die Löcher wurden erodiert, die Längsachsen der Zugproben lagen parallel zur Walzrichtung. Nach der mechanischen Fertigung erfolgten eine alkalische Reinigung, Beizen in 25 m% HCl mit 5 g/l Hexamethylentetramin und wiederum alkalisches Reinigen. Anschließend wurden die Proben mit einem Trockenmittel vakuumverpackt und dem Prüfinstitut zugesandt. Die Entnahme der Proben aus der Vakuumverpackung erfolgte unmittelbar vor der Wasserstoffbeladung und die Proben wurden nochmals mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Um die Wasserstoffbeladung auf den Probenschaft zu konzentrieren, wurden die Probeköpfe mit einem säurefesten Klebeband isoliert. Anschließend wurden die Proben gemäß den Parametern der Tabelle 5 wasserstoffbeladen. Nach der Beladung lagerten die Proben sofort in flüssigem Stickstoff und wurden erst unmittelbar vor der Zugprüfung mit Druckluft auf Raumtemperatur erwärmt, sodass eine Verzinkung der Probenoberfläche nicht notwendig war. Der Zeitraum vom Erwärmen der Probe bis zur Beendigung der Zugprüfung betrug maximal 6 Minuten. Die Zugprüfungen fanden an einer 100 kN Schnellzerreißmaschine mit einer Dehnrates $d\varepsilon/dt$ von 20 s^{-1} an der Materialprüfanstalt der Universität Stuttgart statt. Im Vergleich zu den Standardzugversuchen nach ISO 6892, Teil 1 [106], entsprach dies einer Erhöhung der Dehnrates um das 4.800-Fache bzw. 40.000-Fache. Wie bei den Langsamzugversuchen wurden für jeden Stahltyp der Legierungen eine wasserstoffbeladene und eine unbeladene Schnellzugprobe geprüft.

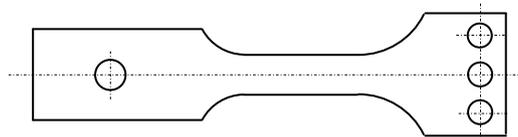


Abbildung 16: Geometrie der Schnellzugproben nach MPA Stuttgart, SEP 1230 [139].
Prüfquerschnitt: $1 \times 10 \text{ mm}^2$, Messlänge $l_0 = 20 \text{ mm}$.

Aufgrund der hohen Dehnrates sind Schnellzugprüfungen maschinentechnisch und messtechnisch sehr aufwendig. Messtechnisch sind die kleinen Versuchszeiten im Bereich einiger Mikrosekunden problematisch, maschinentechnisch hingegen treten massendynamische Effekte auf. Häufig werden zur Beschleunigung der Zugkolben Vorlaufstrecken verwendet, um die Dehnrates über große Kolbenwege konstant zu halten. Nach dem Einkoppeln der Probe kommt es zum Aufschwingen des Antriebs- und Messstranges. Gute Messergebnisse werden dann erzielt, wenn die sich nach dem Einkoppeln einstellende Schwingung eine hohe Frequenz, eine geringe Anfangsamplitude und eine hohe Dämpfung aufweist. Steife Probeneinspannungen mit geringer Masse erhöhen die Frequenz. Gummielemente dämpfen die Schwingung, vermindern jedoch die Anfangsdehnrates im Versuch. Der Werkstoff, im Speziellen das

Streckgrenzenverhältnis, beeinflusst die Schwingungsdämpfung. Eine hohe Verfestigung und ein niedriges Streckgrenzenverhältnis erhöhen die Dämpfung. Die Bestimmung des Kraftsignals erfolgt über eine Piezoquarz-Kraftmessdose an der Prüfmaschine, über eine DMS-Kraftmessdose an der Einspannung für die Zugprobe oder über DMS, aufgebracht am Kopf der Zugprobe. Auch bei der Dehnungsmessung ist eine möglichst probennahe Aufzeichnung sinnvoll. Anstelle des global aufgezeichneten Kolbenwegsignals ist eine lokale Wegsignalaufzeichnung mit einem optischen Extensometer oder mit an der Probe angebrachten DMS zielführend. Die globale Dehnungsermittlung aus dem Kolbenwegsignal enthält unerwünschte Einflüsse aus schwingenden und gedämpften Massen im Belastungsstrang [140, 141].

Die hydraulisch betriebene Sonderprüfmaschine der Materialprüfanstalt der Universität Stuttgart kann durch ihr Steuerkonzept und durch die verwendeten Hochleistungs-Hydraulikservoventile die hohe Dehnrates über große Dehnungsbereiche konstant halten. Die Dehnungsmessung erfolgte mit einem elektro-optischen Extensometer. Dabei wird die Bewegung zweier farbiger Kontrastübergänge (schwarz-weiß) in ein elektrisches Signal umgesetzt. Eine schwarz-weiß-karierte Klebefolie markierte die Messlänge $l_0 = 20$ mm. Für die Kraftmessung wurden mit DMS versehene Bleche mit der Probe verbunden, sodass eine probennahe Kraftmessung möglich war. Durch die Verwendung von zwei DMS konnten auftretende Biegeschwingungen aus dem Kraftsignal durch Mittelung entfernt werden. Die Aufzeichnungsrate betrug 1 MHz.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur der untersuchten Stähle

Zur Einstellung der Stahltypen mit den jeweiligen Festigkeiten nach Tabelle 3 bei allen 18 Legierungen (eine nicht mikrolegierte- und 17 mikrolegierte Schmelzen) wurden die Temperatur-Zeitverläufe nach Abbildung 17 verwendet. Um bei allen Legierungen die vier Stahltypen und die jeweiligen Festigkeiten zu erhalten, war eine legierungsspezifische Anpassung der Kühlrate C_{r1} (CP1400, CP1200, DP1200), der Haltetemperatur T_{oa} (CP1200), der Abschrecktemperatur T_q (CP1200, DP1200) und auch der Anlasstemperatur T_{an} und -zeit t_{an} (TM1400) nötig. Diese Glühparameter wurden derart angepasst, dass die Festigkeit des jeweiligen Stahltyps von der Sollfestigkeit maximal um ± 100 MPa abwich. Das Austenititieren erfolgte bei allen Legierungen und für alle Stähle bei einer Glühtemperatur $T_a = 850$ °C und einer Haltezeit $t_a = 120$ s; zufolge des Abschätzungsmodells für A_{c3} nach Kasatkin et al. [142] sind bei dieser Temperatur alle Legierungen vollständig austenitisiert. Die gewählte Austenitierungstemperatur von 850 °C entspricht der in der Praxis angewendeten Glühtemperatur zur großtechnischen Herstellung von AHS/UHS-Stählen.

Für den Stahltyp CP1400 wurde nach dem Austenitieren je nach Legierung mit einer Rate zwischen 80 K/s bis 100 K/s abgekühlt. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 500 °C wurde bei allen Legierungen die Kühlrate kontinuierlich gesenkt. Beim Stahltyp CP1200 betrug die Standardkühlrate nach dem Austenitieren 100 K/s. Diese Kühlrate wurde bei den mit Vanadium bzw. Molybdän legierten Schmelzen auf bis zu 30 K/s und bei den mit

Bor legierten Schmelzen auf bis zu 10 K/s verringert. Beim Stahltyp CP1200 erfolgte in Abhängigkeit der Legierung zwischen $T_{oa} = 225 \text{ °C}$ und $T_{oa} = 275 \text{ °C}$ für $t_{oa} = 600 \text{ s}$ ein isothermes Halten. Die Standardkühlrate beim Stahltyp DP1200 betrug 0,5 K/s, abgeschreckt wurde je nach Legierung zwischen $T_q = 600 \text{ °C}$ und $T_q = 550 \text{ °C}$. Um den Dualphasenstahl bei den mit Molybdän legierten Schmelzen einzustellen, wurde die Kühlrate auf bis zu 0,1 K/s verringert. Für den Dualphasenstahl der Schmelze mit höchstem Borgehalt wurde ein anderer Glühverlauf angewandt: Nach dem Austenitisieren erfolgte zuerst ein Kühlen mit 90 K/s auf 600 °C , dann ein isothermes Halten für 300 s, und anschließend wurde abgeschreckt. Der Stahltyp TM1400 wurde durch Abschrecken in Wasser („wq“) nach dem Austenitisieren und Anlassen zwischen $T_{an} = 230 \text{ °C}$ und $T_{an} = 300 \text{ °C}$ für $t_{an} = 60 \text{ s}$ eingestellt.

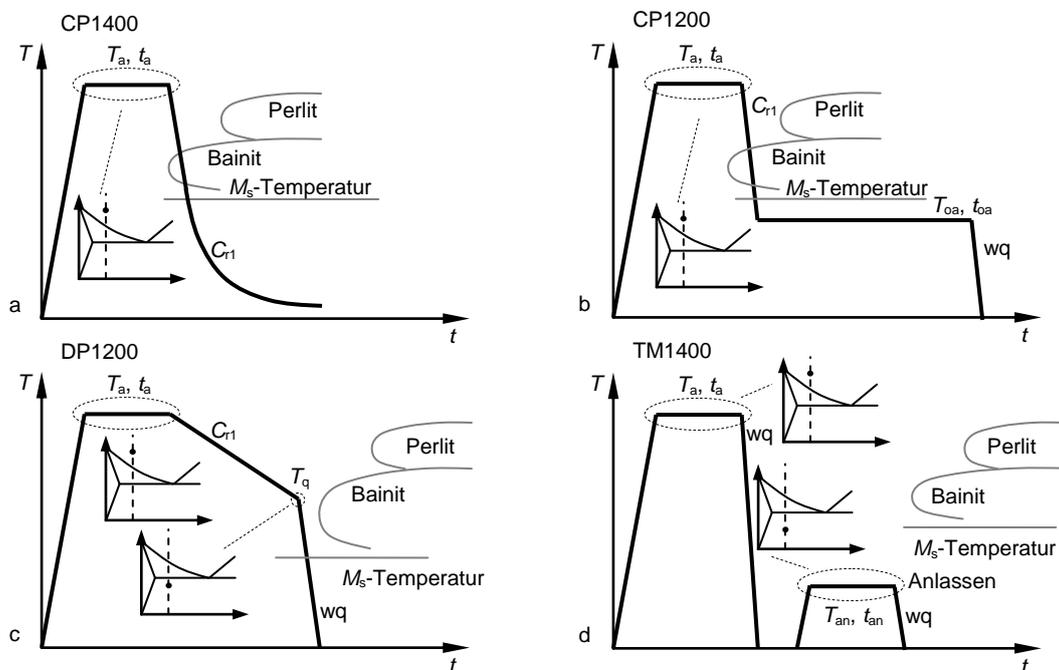


Abbildung 17: Verwendete Glühzyklen zum Einstellen der vier Stahltypen.

Für nahezu alle Legierungen konnten die gewünschten Stahltypen und Festigkeiten erreicht werden; nur beim Stahl CP1400 der Legierung mit 0,081 m% Titan wurde die Zielfestigkeit unterschritten. Die mechanischen Eigenschaften der vier eingestellten Stahltypen bei den unterschiedlichen Legierungen sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 dargestellt (Mittelwerte aus zwei Längszugproben).

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der Stähle DP1200 und CP1200 (Längszugproben).
RA = Restaustenitgehalt, vol%. „n. m.“ bedeutet nicht mikrolegierte Basisschmelze.

Legierung	DP1200					CP1200					
	m%	R_m , MPa	$R_{p0.2}$, MPa	A_{25} , %	A_g , %	RA	R_m , MPa	$R_{p0.2}$, MPa	A_{25} , %	A_g , %	RA
n. m.	-	1.232	634	10,1	7,5	0,2	1.212	985	11,0	5,3	2,8
Nb	0,025	1.226	629	10,2	8,0	0,7	1.213	949	11,3	5,7	4,0
	0,05	1.225	628	10,6	8,0	0,7	1.223	928	11,4	5,8	4,9
V	0,048	1.209	608	11,1	7,4	0,6	1.233	1.068	9,4	3,8	1,2
	0,126	1.238	648	11,4	8,0	0,7	1.160	971	10,4	4,6	5,6
	0,166	1.239	651	11,5	7,9	0,5	1.183	1.004	10,0	4,3	3,8
Mo	0,05	1.212	631	12,1	8,1	0,4	1.217	923	11,8	5,8	5,8
	0,148	1.219	675	9,8	7,1	1,4	1.211	868	11,2	5,6	6,5
	0,235	1.211	660	9,5	6,5	0,0	1.263	984	9,7	4,8	5,1
B	0,0008	1.208	626	11,3	7,6	1,1	1.231	948	11,0	5,3	4,8
	0,0014	1.185	627	9,6	7,5	0,5	1.251	871	10,8	5,4	6,3
	0,0022	1.236	709	7,7	3,3	0,6	1.243	952	9,6	4,6	3,3
Ti	0,023	1.208	632	9,9	7,2	0,5	1.271	1.064	8,5	3,6	0,7
	0,046	1.201	624	10,6	7,9	0,6	1.236	1.049	9,2	4,2	1,6
	0,081	1.228	644	13,4	8,5	0,8	1.236	728	13,6	7,5	10,8
Zr	0,024	1.213	626	10,8	7,3	1,1	1.265	1.059	8,3	3,6	1,5
	0,075	1.242	700	9,5	6,8	0,5	1.270	1.065	7,8	3,4	0,5
	0,093	1.190	679	7,6	5,6	0,2	1.263	1.047	7,8	3,5	0,7

Tabelle 8: Mechanische Eigenschaften der Stähle CP1400 und TM1400 (Längszugproben).
RA = Restaustenitgehalt, vol%. „n. m.“ bedeutet nicht mikrolegierte Basisschmelze.

Legierung	CP1400					TM1400					
	m%	R_m , MPa	$R_{p0.2}$, MPa	A_{25} , %	A_g , %	RA	R_m , MPa	$R_{p0.2}$, MPa	A_{25} , %	A_g , %	RA
n. m.	-	1.355	899	10,8	5,3	4,3	1.364	1.259	6,3	2,7	0,1
Nb	0,025	1.359	865	12,2	6,4	4,8	1.381	1.317	5,9	2,1	0,0
	0,05	1.326	692	12,3	6,6	4,6	1.363	1.317	6,4	2,5	0,0
V	0,048	1.344	909	10,4	5,0	4,0	1.414	1.283	7,3	2,7	0,6
	0,126	1.409	969	10,0	4,7	3,9	1.427	1.299	8,4	3,2	0,6
	0,166	1.411	999	9,7	4,5	3,8	1.380	1.278	7,1	2,8	0,2
Mo	0,05	1.336	895	11,5	5,5	4,2	1.428	1.321	8,1	3,2	0,1
	0,148	1.356	941	10,1	4,6	4,0	1.417	1.306	8,1	2,9	0,8
	0,235	1.379	956	8,5	4,2	4,2	1.413	1.292	7,6	2,9	0,7
B	0,0008	1.367	921	11,3	5,1	4,1	1.439	1.309	8,3	3,1	1,2
	0,0014	1.364	959	9,5	4,3	3,2	1.387	1.215	7,8	3,2	0,7
	0,0022	1.350	953	8,9	4,0	2,8	1.374	1.149	7,7	3,3	0,6
Ti	0,023	1.365	932	9,7	4,6	3,6	1.401	1.209	8,5	3,4	0,5
	0,046	1.352	915	10,0	4,9	4,2	1.429	1.285	6,5	2,6	0,6
	0,081	1.298	794	13,6	7,2	5,4	1.413	1.371	6,4	2,2	0,3
Zr	0,024	1.368	933	9,9	4,9	4,2	1.427	1.268	7,9	3,3	0,6
	0,075	1.344	953	9,1	4,3	3,0	1.399	1.189	7,2	3,1	0,3
	0,093	1.349	955	9,1	4,2	3,0	1.382	1.173	6,9	3,2	0,6

Das Hauptaugenmerk bei der Einstellung der Stahltypen lag am Erreichen der Zugfestigkeit und weniger am Einhalten bestimmter Streckgrenzwerte; daher variiert $R_{p0.2}$ der Dualphasen- und Komplexphasenstähle sowie des Stahltyps TM1400 legierungsbedingt. Die maximalen Abweichungen von $R_{p0.2}$ der Stähle der mikrolegierten Schmelzen im Vergleich zu den Stählen der nicht mikrolegierten Schmelze betragen beim Stahltyp CP1400 +100 MPa bzw. -207 MPa, beim Stahltyp CP1200 +83 MPa bzw. -257 MPa und beim Stahltyp TM1400

+112 MPa bzw. –110 MPa. Die legierungsbedingten Abweichungen der Streckgrenze sind beim Stahltyp DP1200 geringer und betragen +75 MPa bzw. –26 MPa.

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen REM-Aufnahmen und lichtmikroskopische Aufnahmen (LePera-Ätzung) der Gefüge der vier Stahltypen.

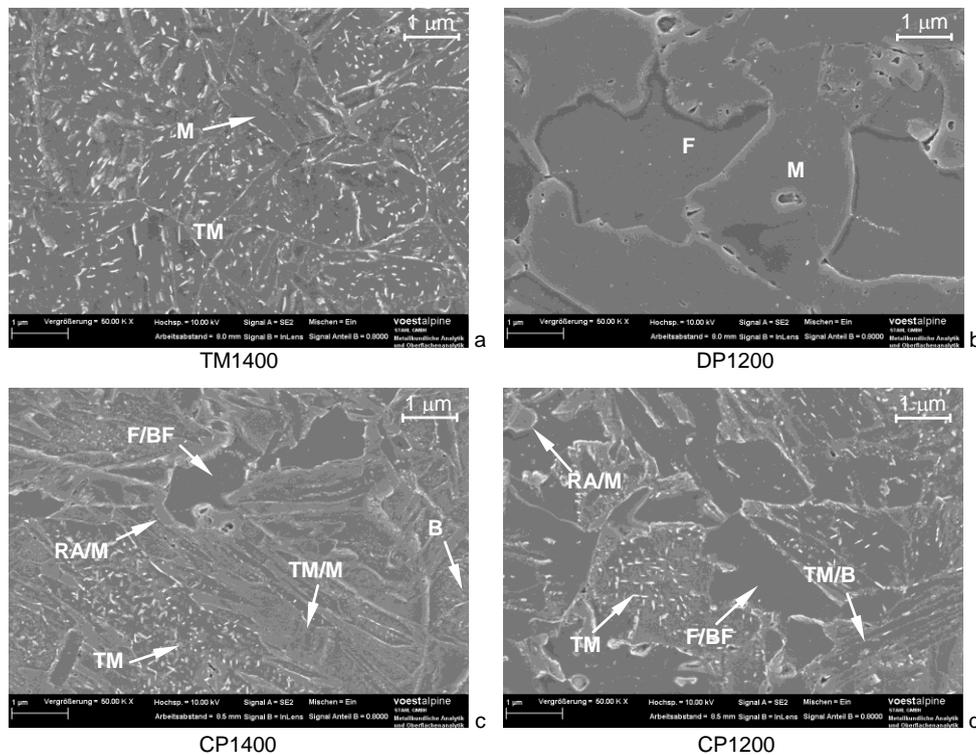


Abbildung 18: REM-Aufnahmen der Gefüge der vier Stahltypen, nicht mikrolegiert. B Bainit, BF bainitischer Ferrit, TM angelassener Martensit, M Martensit, RA/M Restaustenit oder Martensit, F Ferrit.

Die Gefüge der Komplexphasenstähle bestehen aus Martensit, angelassenem Martensit, Bainit, bainitischem Ferrit, Ferrit und Restaustenit. Der Anteil an Martensit und angelassenem Martensit ist beim Stahltyp CP1400 höher als beim Stahltyp CP1200, beim Stahltyp CP1200 ist hingegen der Anteil an Bainit und bainitischem Ferrit größer als beim Stahltyp CP1400. Das Gefüge des Dualphasenstahls besteht legierungsunabhängig aus etwa 50 vol% Martensit und 50 vol% Ferrit. Das Gefüge des Stahltyps TM1400 besteht aus angelassenem Martensit mit wenigen Martensitinseln.

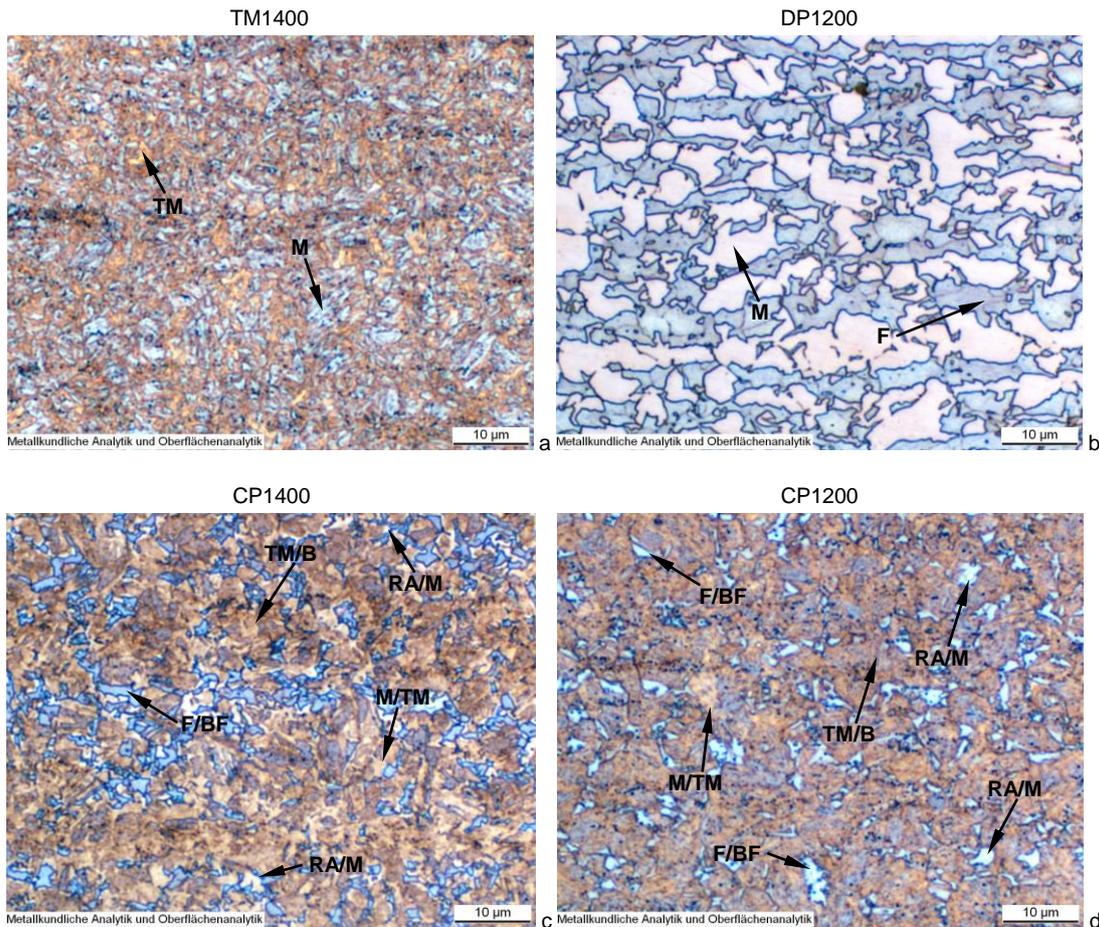


Abbildung 19: Lichtmikroskopische Aufnahmen der LePera-Ätzungen der vier Stahltypen mit 0,046 m% Titan. B Bainit, BF bainitischer Ferrit, TM angelassener Martensit, M Martensit, RA/M Restaustenit oder Martensit, F Ferrit.

4.2 Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente

Legierungen mit Niob: Mit REM- und EDX-Untersuchungen an den Gefügen der mit Niob legierten Stähle konnten kugel- und scheibenförmige Niobkarbide mit einer Größe von 50 nm bis etwa 1 µm nachgewiesen werden (Abbildung 20). Ferner fanden sich in den Gefügen aller mit Niob legierten Stähle wenige große, quaderförmige Ausscheidungen (Abbildung 21). Bei den quaderförmigen Ausscheidungen handelt es sich den EDX-Spektren zufolge um Niobkarbonitride. Die REM-Untersuchungen zeigten, dass die überwiegende Menge an niobhaltigen Ausscheidungen in den Gefügen Niobkarbide mit einer Größe $\ll 1$ µm sind.

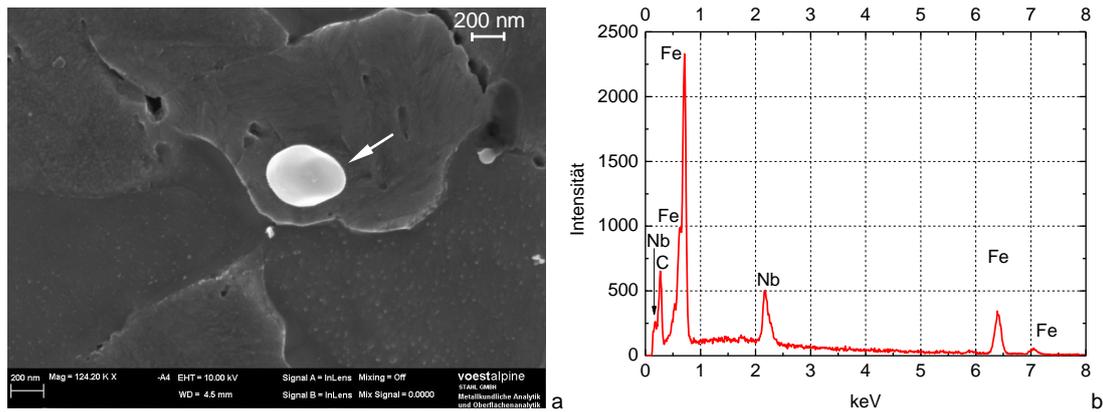


Abbildung 20: a) NbC-Ausscheidung im Stahl DP1200 mit 0,05 m% Niob. b) EDX-Spektrum der Ausscheidung in a).

Mit Löslichkeitsprodukten kann die Temperatur ermittelt werden, bei welcher ein Ausscheidungstyp M_xC_y mit den ausscheidungsbildenden Elementen im thermodynamischen Gleichgewicht steht [143, 144]. Damit ist es möglich, für bestimmte Gehalte an Mikrolegierungselement [M] und an interstitiell gelöstem Element [C] die Temperatur für den Beginn der Ausscheidungsbildung (Abkühlung) bzw. zur vollständigen Auflösung der Ausscheidungen (Erwärmen) festzustellen. Abbildung 28 zeigt die Gleichgewichtstemperaturen im Austenit für Ausscheidungen, die sich in den mikrolegierten Stählen bilden können. Der Schnittpunkt des Legierungsgehalts (Pfeile in Abbildung 28) mit der Löslichkeitskurve¹ zeigt jene Temperatur an, bei welcher die Ausscheidungsbildung beim Abkühlen startet.

Das Vorliegen grober Niobkarbonitride und feiner Niobkarbide korreliert mit den Ausscheidungstemperaturen. Niobkarbonitride bilden sich entsprechend den Löslichkeitskurven (Abbildung 28 a) bei deutlich höherer Temperatur als Niobkarbide aus. Aufgrund der hohen Bildungstemperatur kann es während des Abkühlens zur Vergrößerung der Niobkarbonitride kommen. Niobkarbide entstehen hingegen erst bei geringer Temperatur; zur Vergrößerung im Austenit während der Abkühlung ist der Temperaturbereich bis zur Umwandlung des Austenits zu klein. Reine Niobnitride konnten nicht nachgewiesen werden. Dies korreliert mit den Löslichkeitskurven in Abbildung 28 a. Entsprechend der Gleichgewichtstemperaturen bilden sich Niobnitride beim Abkühlen erst nach der Ausscheidung von Niobkarbonitriden und Aluminiumnitriden bei deutlich geringerer Temperatur aus. Da Aluminium bezogen auf Stickstoff hyperstöchiometrisch vorliegt, wird verbleibender Stickstoff, welcher nicht mit

¹ Die Löslichkeitskurven wurden unabhängig von bereits gebildeten Ausscheidungsphasen berechnet. Für jede Löslichkeitskurve gelten 0,005 m% Stickstoff bzw. 0,16 m% Kohlenstoff. Löslichkeitskurven können daher nur zur näherungsweisen Abschätzung der Abfolge der Ausscheidungsbildung herangezogen werden.

Niobkarbonitriden abgebunden wurde, durch Aluminiumnitride abgebunden, was die Bildung von Niobnitriden ausschließt.

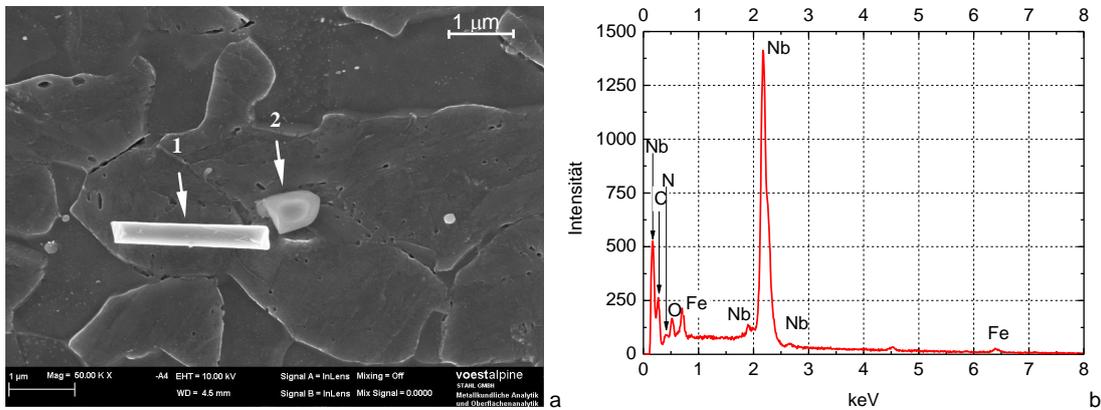


Abbildung 21: a) Zwei Nb(CN)-Ausscheidungen im Stahl DP1200 mit 0,05 m% Niob. b) EDX-Spektrum der Ausscheidung 1 in a).

Legierungen mit Vanadium: REM- und EDX-Untersuchungen zeigten in den Gefügen der mit Vanadium legierten Stähle kugel- und scheibenförmige Vanadiumkarbidausscheidungen (VC oder V_4C_3) in der Größenordnung von 50 nm bis einige Hundert Nanometer. Ein Größenvergleich der mittels REM festgestellten Ausscheidungen zeigte, dass der überwiegende Anteil an Vanadiumkarbiden eine Größe von weniger als 200 nm aufweist. Abbildung 22 zeigt eine etwa 100 nm große Vanadiumkarbidausscheidung, Abbildung 22 b das dazugehörige EDX-Spektrum.

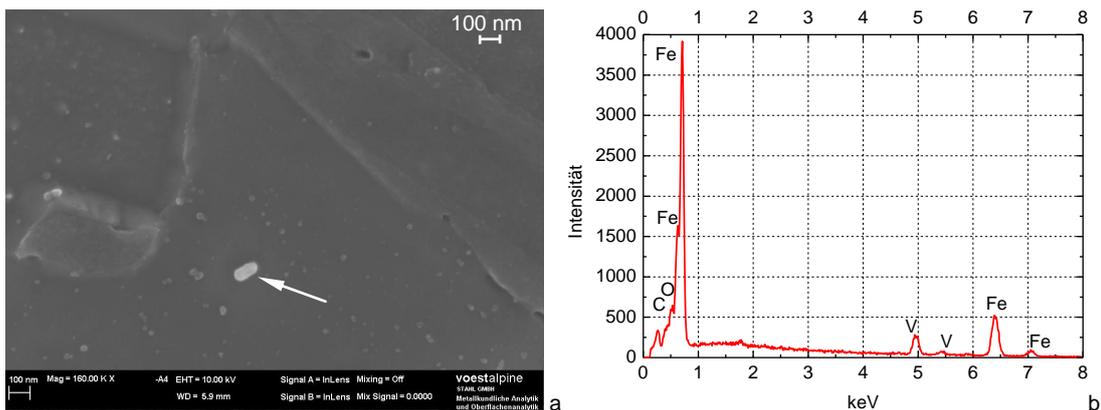


Abbildung 22: a) VC-Ausscheidung im Stahl DP1200 mit 0,166 m% Vanadium. b) EDX-Spektrum der VC-Ausscheidung in a).

In den mit Vanadium legierten Stählen fanden sich kaum Vanadiumnitride, was mit den markant unterschiedlichen Bildungstemperaturen für Aluminiumnitride und Vanadiumnitride (siehe Abbildung 28 b) korreliert. Bei den mit Vanadium legierten Stählen scheiden sich beim

Abkühlen zuerst Aluminiumnitride aus. Erst bei deutlicher Temperaturabnahme kommt es zur Bildung von Vanadiumnitriden, bei weiterem Abkühlen zur Ausscheidung von V_4C_3 - und anschließend von VC-Partikeln. Aufgrund des zu Stickstoff hyperstöchiometrischen Aluminiumanteils und der weit höheren Gleichgewichtstemperaturen für die Bildung von Aluminiumnitriden entsteht nur eine geringe Menge an Vanadiumnitriden.

Legierungen mit Bor: In den Gefügen der mit 0,0008 m% Bor und 0,0014 m% Bor legierten Stähle konnten mit REM- und EDX-Untersuchungen Bornitride mit einer Größe von 50 nm bis etwa 500 nm nachgewiesen werden. Hingegen konnten deutlich größere Bornitride mit einer Größe bis 2 μm in den vier mit 0,0022 m% Bor legierten Stahltypen erfasst werden. Einem Größenvergleich der mittels REM detektierten Ausscheidungen zufolge sind die in den Gefügen vorliegenden Bornitride mehrheitlich kleiner als 500 nm. Quaderförmige Bornitride fanden sich nicht. Die REM-Untersuchungen zeigten, dass Bornitride mit wenigen Nanometern Durchmesser eine Kugel- oder Scheibenform aufweisen, große Bornitride im Mikrometergrößenbereich bilden sich vorwiegend scheibenförmig aus. Abbildung 23 zeigt ein etwa 80 nm großes Bornitrid im Ferrit des Stahls DP1200 mit 0,0014 m% Bor. Bei den mit Bor legierten Stählen sind die Gleichgewichtstemperaturen von Aluminiumnitriden und Bornitriden recht ähnlich (Abbildung 28 c). Beim Abkühlen bilden sich bei allen drei Borgehalten zuerst Aluminiumnitride aus, bei nur geringfügig weiter abnehmender Temperatur startet die Ausbildung von Bornitriden, sodass die Ausbildung beider Nitride nahezu gleichzeitig erfolgt.

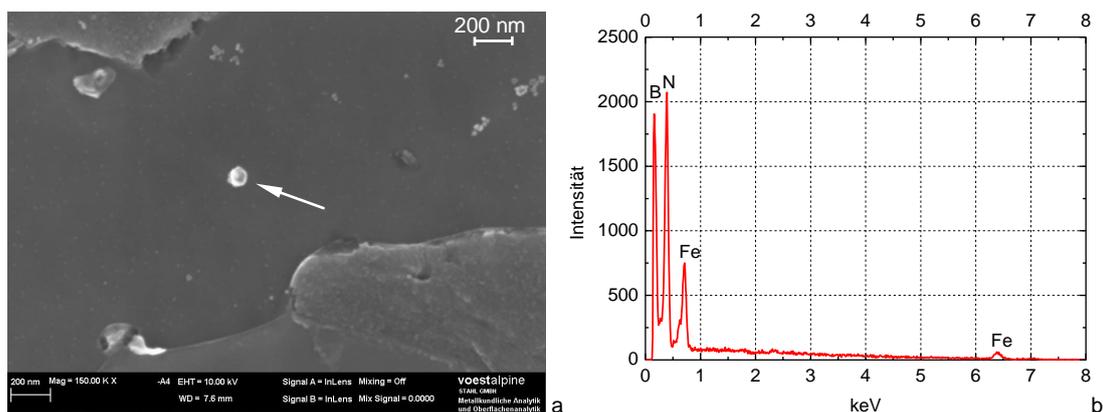


Abbildung 23: a) BN-Ausscheidung im Stahl DP1200 mit 0,0014 m% Bor. b) EDX-Spektrum der BN-Ausscheidung in a).

Legierungen mit Zirkon: Zirkon weist, ähnlich wie Titan, eine hohe Affinität zu Schwefel und Stickstoff auf. Neben Zirkonnitriden und Zirkonkarbiden bilden sich in schwefelhaltigen, mit Zirkon legierten Stählen häufig $Zr_4C_2S_2$ -Ausscheidungen aus [145]. Mit REM- und EDX-Untersuchungen an den Gefügen der mit Zirkon legierten Stähle wurden Zirkonnitride

(Abbildung 24 a), Zirkonkarbide (Abbildung 24 b), Zirkonkarbonitride und Zirkonkarbosulfide (Abbildung 24 c) in der Größenordnung von 50 nm bis 2 μm festgestellt. In Abbildung 25 sind EDX-Spektren von Zirkonkarbiden, Zirkonnitriden und Zirkonkarbosulfiden dargestellt. Die REM- und EDX-Untersuchungen zeigten, dass sich Zirkonnitride, Zirkonkarbonitride und Zirkonkarbosulfide vorwiegend quaderförmig ausbilden, wohingegen Zirkonkarbide hauptsächlich Kugel- und Scheibenform aufweisen.

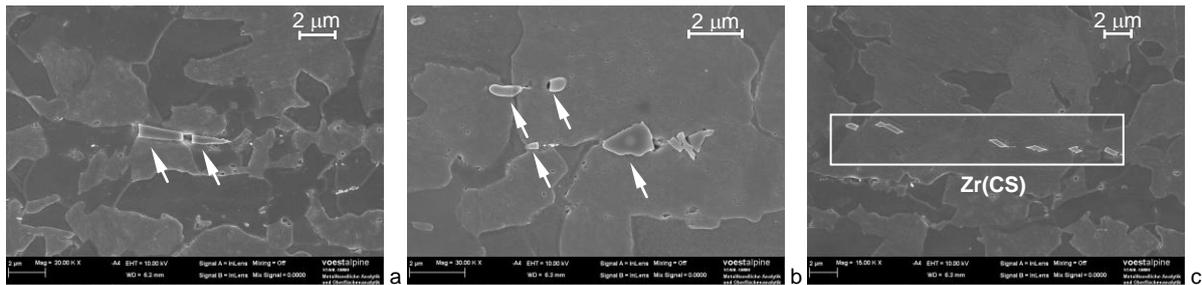


Abbildung 24: Stahl DP1200 mit 0,093 m% Zirkon: **a)** Zirkonnitride, **b)** Zirkonkarbide. **c)** mehrere Zr(CS)-Ausscheidungen im Stahl DP1200 mit 0,075 m% Zirkon.

Ein Größenvergleich der in den Gefügen vorgefundenen zirkonhaltigen Ausscheidungen zeigte, dass sich Zirkonnitride vorwiegend in der Größenordnung von einigen Mikrometern ausbilden, während Zirkonkarbide vermehrt im Nanometerbereich vorhanden sind. Die Trends bzgl. der Ausscheidungsgröße korrelieren mit den Bildungstemperaturen der Ausscheidungen.

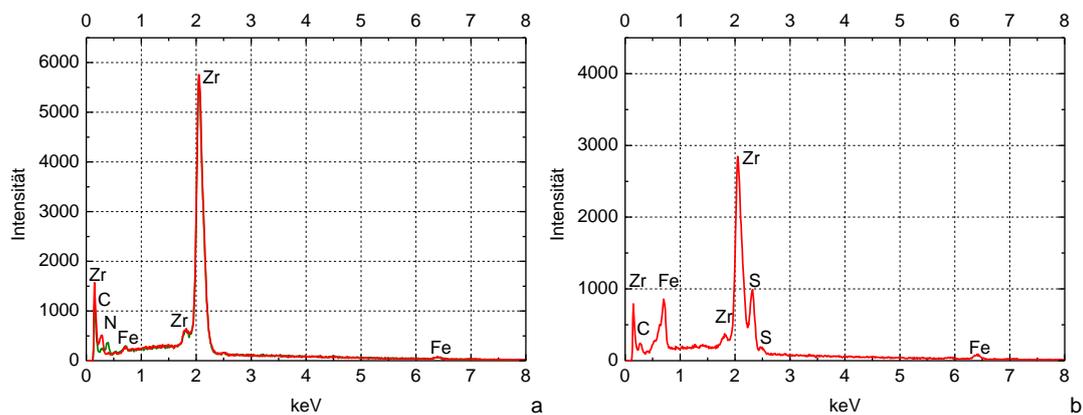


Abbildung 25: EDX-Spektren von zirkonhaltigen Ausscheidungen: **a)** rote Kurve ZrC-Partikel, grüne Kurve ZrN-Partikel. **b)** EDX-Spektrum einer Zr(CS)-Ausscheidung.

Entsprechend den Löslichkeitskurven (Abbildung 28 d) bilden sich Zirkonnitride bei allen mit Zirkon legierten Stählen bereits in der Schmelze aus, sodass während des Abkühlens eine große Temperaturspanne zur Vergrößerung vorliegt. Hingegen werden Zirkonkarbide bei deutlich geringerer Temperatur im Austenit ausgebildet.

Legierungen mit Titan: Mit REM- und EDX-Untersuchungen an den mit Titan legierten Stählen konnten Titanitride, Titankarbide und Titankarbonitride mit einer Größe von 50 nm bis 5 µm nachgewiesen werden. Den REM-Untersuchungen zufolge bilden sich Titanitride und Titankarbonitride häufig als Quader aus, Titankarbide großteils in Kugel- oder Scheibenform. In Abbildung 26 sind Titankarbonitride dargestellt. Bei mit Titan legierten Stählen mit ausreichend Schwefel und Kohlenstoff kann es zur Ausbildung von Titansulfiden und Titan-karbosulfiden ($Ti_4C_2S_2$) kommen [21, 145, 146]. Mit REM-Untersuchungen konnten zahlreiche, bis zu 1 µm große Titan-karbosulfide nachgewiesen werden. Abbildung 27 a zeigt ein etwa 600 nm großes Titan-karbosulfid, Abbildung 27 b das EDX-Spektrum des Titan-karbosulfids. Mittels TEM- und EDX-Untersuchungen an Gefügen des mit Titan legierten Stahltyps DP1200 (Montanuniversität Leoben, Spiradek-Hahn, K., Brabetz, M.) konnten reine Titansulfide nachgewiesen werden; beim Stahl mit 0,023 m% Titan wenige, bei den Stählen mit 0,046 m% Titan bzw. 0,081 m% Titan zahlreiche Titansulfide in der Größenordnung von wenigen Nanometern bis etwa 800 nm.

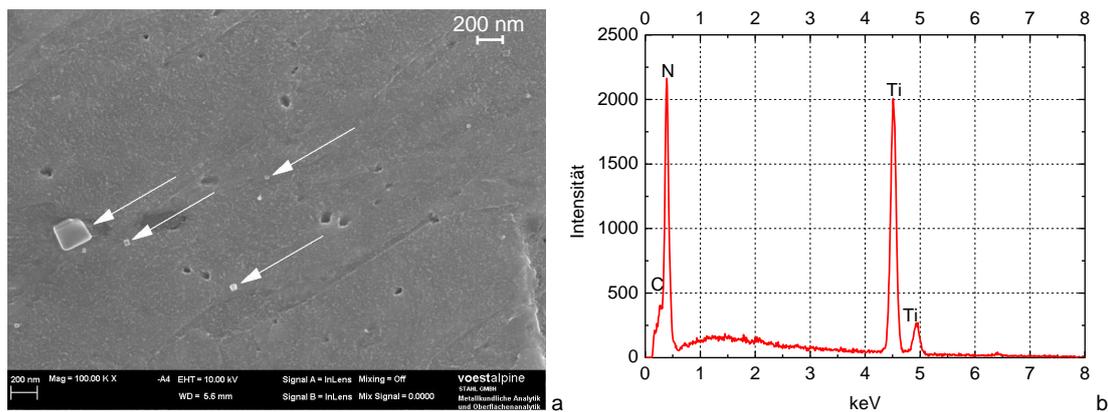


Abbildung 26: a) Ti(CN)-Ausscheidungen im Martensit des Stahls DP1200 mit 0,023 m% Titan. b) EDX-Spektrum der Ti(CN)-Ausscheidung in a).

EDX-Spektren zeigten, dass grobe Ausscheidungen großteils vom Typ Titanitrid sind, während feine Ausscheidungen mehrheitlich als Titankarbide vorliegen. Dies korreliert mit den Bildungstemperaturen der Ausscheidungen; für Titanitride und Titankarbide sind deutliche Löslichkeitsunterschiede erkennbar (Abbildung 28 e). Bei den mit Titan legierten Stählen bilden sich Titanitride bereits in der Flüssigphase aus. Erst bei deutlich geringeren Temperaturen kommt es im Austenit zur Bildung von Titan-karbosulfiden und Titansulfiden. Titankarbide bilden sich im Vergleich zu anderen titanhaltigen Ausscheidungen bei der geringsten Temperatur aus. Aufgrund der Ausbildung der Titanitride in der Schmelze können diese während der Abkühlung über eine deutlich größere Temperaturspanne vergrößern als die Ti-

tankarbide. Des Weiteren zeigten die TEM-Untersuchungen für die mit Titan legierten Stähle DP1200 im Vergleich zum nicht mikrolegierten Stahl DP1200 eine deutlich verringerte Dichte an Aluminiumnitriden. Die vorliegenden Aluminiumnitride weisen eine Größe von $\ll 200$ nm auf. Die verringerte Menge an Aluminiumnitriden bei den mit Titan legierten Stählen korreliert mit den unterschiedlichen Gleichgewichtstemperaturen für Titanitride und Aluminiumnitride (Abbildung 28 e). Titan liegt bei allen mit Titan legierten Stählen bezogen auf Stickstoff hyperstöchiometrisch vor. Damit kann Stickstoff durch die in der Schmelze gebildeten Titanitride abgebunden werden, sodass für die Bildung von Aluminiumnitriden kaum mehr freier Stickstoff vorliegt.

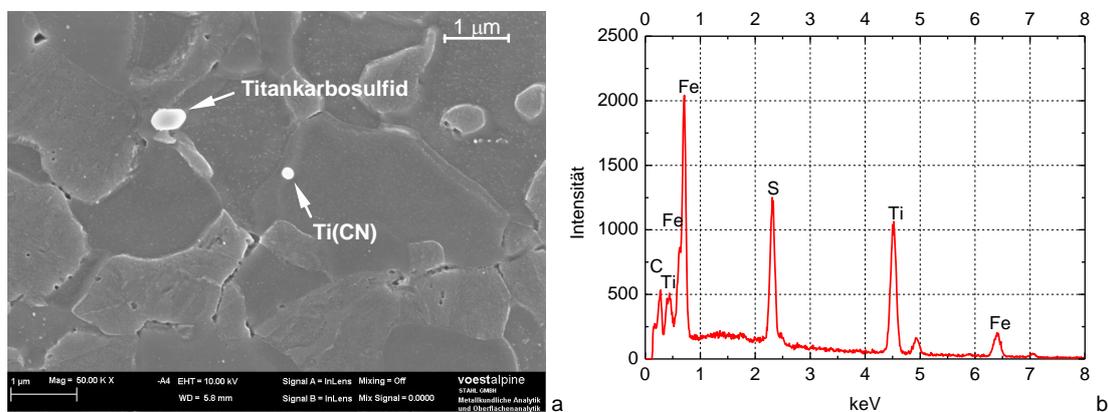


Abbildung 27: a) Titankarbosulfid und Ti(CN)-Ausscheidung im Stahl DP1200 mit 0,081 m% Titan. b) EDX-Spektrum des Titankarbosulfids aus a).

Legierungen mit Molybdän: Zuzolge der Löslichkeitskurven (Abbildung 28 f) ist bei den mit Molybdän legierten Stählen der Molybdängehalt zu gering, um im Austenit Molybdänkarbide zu bilden. Vermutlich kommt es bei der Gefügeeinstellung aufgrund der hohen Kühlraten im Ferritgebiet auch zu keiner Ausscheidung von Molybdänkarbiden. Mit nasschemischen Untersuchungen (Verfahren siehe 3.3) konnte für die vier Stahltypen aller mit Niob, Vanadium, Bor, Titan bzw. Zirkon legierten Schmelzen bestätigt werden, dass Ausscheidungen vorliegen. Dies ist für die vier Stahltypen der mit Molybdän legierten Schmelzen nicht der Fall. Die Plasma-Emissionsspektroskopie des Feststoffgemenges der nasschemisch freigelegten Ausscheidungen dieser Stähle wies kein Molybdän nach. Die fehlende Ausbildung von molybdänhaltigen Ausscheidungen entsprechend den Löslichkeitskurven wurde damit auch mit nasschemischen Untersuchungen bestätigt. Auch mittels REM-Untersuchungen an den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle konnten keine Molybdänkarbide bzw. molybdänhaltige Ausscheidungen festgestellt werden. Molybdän liegt daher als Substitutionsatom im Gitter vor.

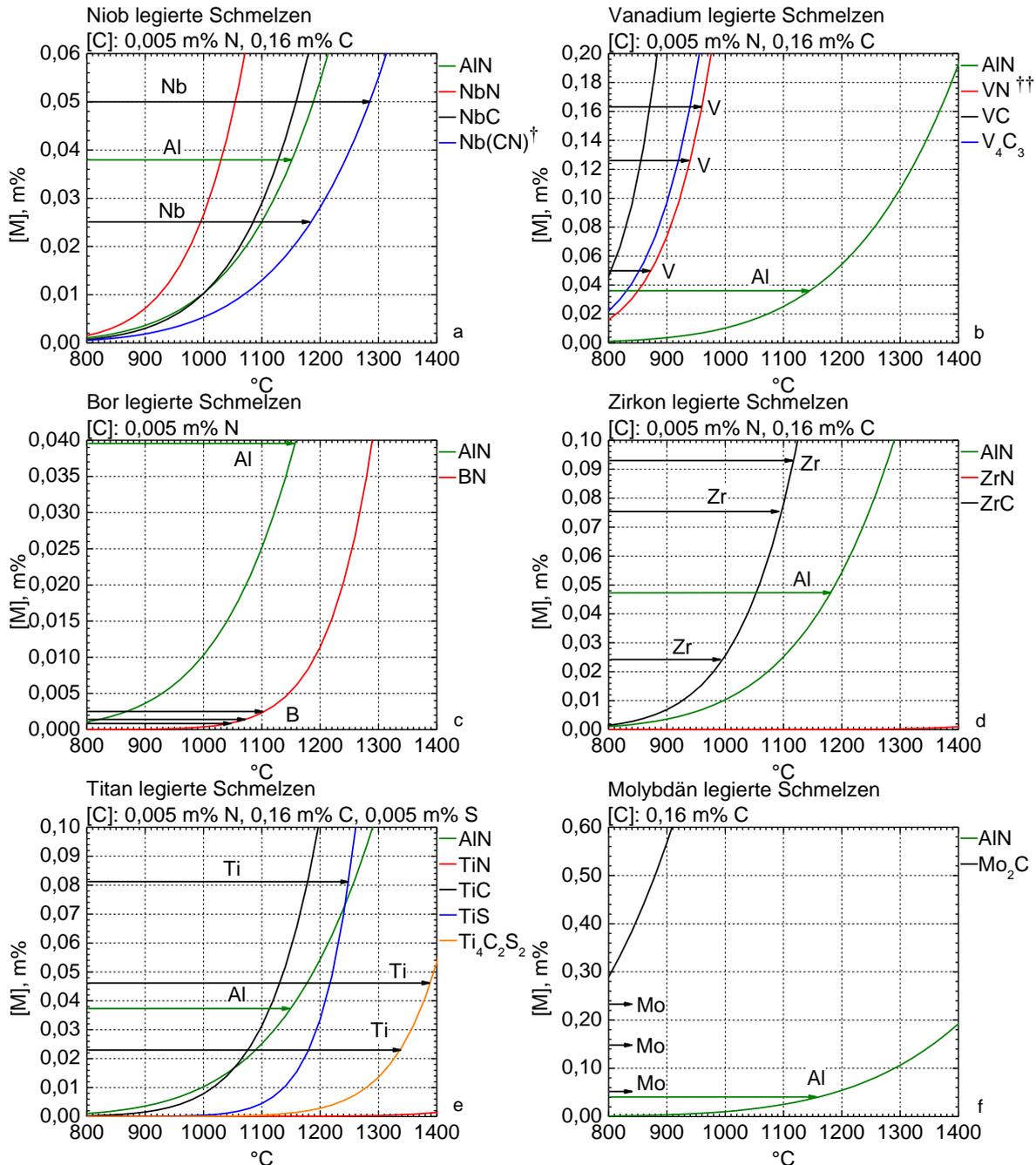


Abbildung 28: Löslichkeitskurven für Ausscheidungen im Austenit in der Darstellung $[M] = (10^{(A-B/T)}/[C]^y)^{1/x}$ für alle untersuchten Legierungen. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen den jeweiligen Mikrolegierungselementanteil, der grüne Pfeil den Aluminiumanteil für AlN-Ausscheidungen. Konstanten für die Berechnungen nach Tabelle 9.

Aus Abbildung 28 geht hervor, dass die Gleichgewichtstemperaturen zum vollständigen Auflösen von Ausscheidungen in den mit Titan, Niob, Zirkon bzw. Bor legierten Stählen weit höher als die gewählte Austenitisierungstemperatur von 850 °C zum Einstellen der Stahltypen sind. Die Größenverteilung und die Ausscheidungsdichte in den Gefügen der mit Titan, Niob,

† Für Nb(CN) gilt nach Irvine et al. [6 in 148]: $\log_{10}([Nb]\{[C]+12/14[N]\}) = A-B/T$.

†† Für VN gilt nach Irvine et al. [9 in 143]: $\log_{10}([V][N]) = (-8.330 / T + 3,40) + 0,12[Mn]$.

Zirkon bzw. Bor legierten Stähle werden daher vorwiegend bei der Erstarrung der Flüssigphase und während des Warmwalzens und Abkühlens nach dem Warmwalzen bestimmt und durch die Glühungen kaum mehr beeinflusst. Die Gleichgewichtstemperaturen von Vanadiumkarbiden der mit Vanadium legierten Stähle liegen hingegen knapp über bzw. unter 850 °C. Im Warmband gebildete Vanadiumkarbide können daher in großen Mengen während des Austenitisierens wieder in Lösung gehen und sich während der Abkühlung neu ausscheiden.

Tabelle 9: Konstanten A und B für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte $\log_{10}([M]^x[C]^y) = A - B/T$ im Austenit.

	A	B	Referenz
AlN	1,03	6.770	[4 und 9 in 143]
BN	5,24	13.970	[18 in 147]
NbC	3,42	7.900	[12 in 143]
NbN	2,80	8.500	[12 in 143]
Nb(CN)	2,26	6.770	[6 in 148]
TiC	5,33	10.475	[12 in 143]
TiN	3,82	15.020	[12 in 143]
Ti ₄ C ₂ S ₂	26,01	62.400	[146]
TiS	8,20	17.640	[146]
VC	6,72	9.500	[12 in 143]
V ₄ C ₃	7,06	10.800	[17 in 143]
VN	3,40	8.330	[9 in 143]
ZrC	4,26	8.464	[20 in 147]
ZrN	4,26	16.007	[18 in 147]
Mo ₂ C	5,00	7.375	[149]

4.3 Ergebnisse der Diffusionsmessungen

4.3.1 Gemessene Diffusionskoeffizienten

Abbildung 29 zeigt die bei 27 °C aus den Abbautransienten gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff D_{eff} der mikrolegierten Stahltypen und der Stahltypen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. Die Fehlerbalken geben die maximal und minimal gemessenen Werte für D_{eff} an (für jeden Stahltyp jeder Legierung wurden mindestens drei Messungen durchgeführt). Deutlich ist eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen bzw. eine geringe Abweichung zwischen den Messwerten erkennbar. Alle gemessenen Diffusionskoeffizienten sind geringer als der von Riecke und Bohnenkamp [104] ermittelte Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in rekristallisiertem Reineisen, $D_{\text{eff_Ferrit}(27^\circ\text{C})} = 9,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Werden die Wasserstoffdiffusionskoeffizienten der nicht mikrolegierten Stähle untereinander verglichen, so kann eine eindeutige Gefügeabhängigkeit festgestellt werden. Der Diffusionskoeffizient beim Gefüge aus angelassenem Martensit des Stahls TM1400 weist den

höchsten Wert auf, gefolgt vom Diffusionskoeffizienten beim Gefüge des Dualphasenstahls. Die beiden Gefüge der Komplexphasenstähle weisen die geringsten Werte für den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten auf. Offensichtlich besteht eine Reihung für D_{eff} in der Folge $D_{\text{eff}}[\text{TM1400}] > D_{\text{eff}}[\text{DP1200}] > D_{\text{eff}}[\text{CP1200/CP1400}]$.

Ein Vergleich der Wasserstoffdiffusionskoeffizienten der vier untersuchten Stahltypen einer beliebigen, Ausscheidungen bildenden Legierung (mit Titan, Zirkon, Niob, Vanadium oder Bor legiert) zeigt, dass die gefügespezifische Reihung des Diffusionskoeffizienten bei 27 °C weiterhin gültig ist. Gleichermäßen ist auch für die mit Molybdän legierten Stähle, welche keine Ausscheidungen enthalten, sondern in denen das Mikrolegierungselement als Substitutionsatom vorliegt, die gefügeabhängige Reihung von D_{eff} erkennbar.

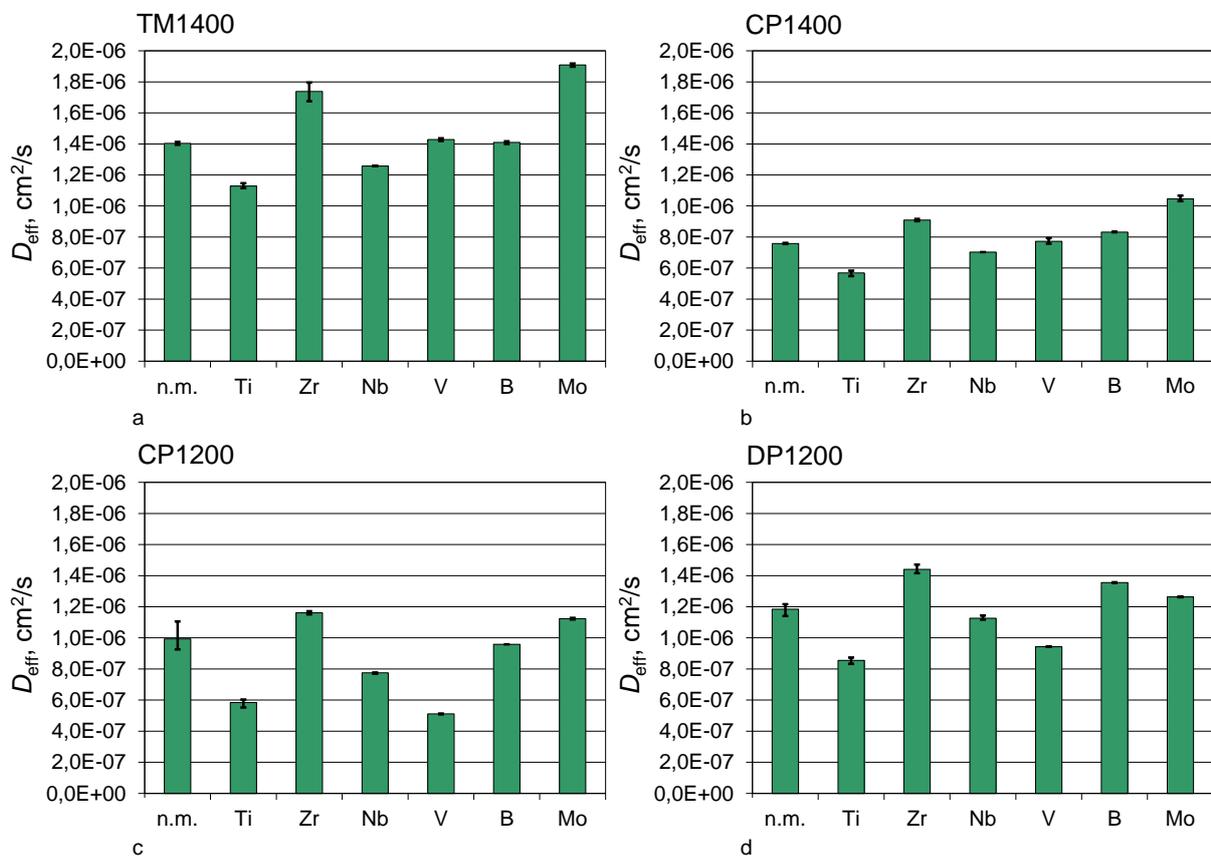


Abbildung 29: Effektiver Wasserstoffdiffusionskoeffizient bei 27 °C bei den vier Stählen TM1400, CP1400, CP1200 und DP1200 der nicht mikrolegierten Schmelze und der Schmelzen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. „n. m.“ bedeutet nicht mikrolegierte Basisschmelze. Die Fehlerbalken geben den maximal und minimal gemessenen Wert für D_{eff} an.

Bei 27 °C weist, unabhängig von den untersuchten Legierungen, angelassener Martensit den höchsten Wert für D_{eff} auf, gefolgt vom Gefüge des Dualphasenstahls. Die Gefüge der Komplexphasenstähle haben den geringsten Wert für D_{eff} . Umgelegt auf die beiden Festigkeits-

klassen bedeutet dies, dass in der Festigkeitsklasse 1400 MPa das Gefüge aus angelassenem Martensit des Stahltyps TM1400 einen höheren Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff aufweist als das Gefüge des Komplexphasenstahls CP1400, $D_{\text{eff}}(\text{CP1400}) < D_{\text{eff}}(\text{TM1400})$. In der Festigkeitsklasse 1200 MPa ist die Wasserstoffdiffusivität im Gefüge des Dualphasenstahls DP1200 höher als im Komplexphasenstahl CP1200, $D_{\text{eff}}(\text{CP1200}) < D_{\text{eff}}(\text{DP1200})$.

Aus Abbildung 29 geht auch die Wirkung von Mikrolegierungselementen auf D_{eff} bei den Gefügen der vier untersuchten Stahltypen hervor. Ein klarer Trend, dass Mikrolegierungselemente D_{eff} bei allen vier Stahltypen verringern, ist nicht erkennbar. Das Zulegieren von Titan bzw. Niob führt bei allen vier Stahltypen zu einer Verringerung von D_{eff} im Vergleich zu den nicht mikrolegierten Stahltypen. Hingegen kommt es bei den Legierungen mit Zirkon bzw. Molybdän zu einer Erhöhung von D_{eff} bei allen vier Stahltypen. Das Zulegieren von Vanadium beeinflusst die Wasserstoffdiffusivität in den Stahltypen TM1400 und CP1400 kaum; bei den Stahltypen CP1200 und DP1200 kommt es zu einer Verringerung. Eine ähnliche Wirkung zeigt Bor: D_{eff} bleibt bei den Stahltypen TM1400, CP1400 und CP1200 im Vergleich zu den nicht mikrolegierten Stahltypen nahezu unverändert. Die Wasserstoffdiffusivität ist hingegen im mit Bor legierten Dualphasenstahl DP1200 erhöht.

Sowohl die verschiedenen Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente (Titan, Zirkon, Niob, Vanadium und Bor) als auch Molybdän als Substitutionsatom führen beim Gefüge eines bestimmten Stahltyps entweder zu einer Erhöhung oder Verringerung von D_{eff} ; die Veränderungen der Diffusionskoeffizienten durch Mikrolegierungselemente sind aber gering. So beträgt bei 27 °C beim Stahltyp TM1400 die maximale Erhöhung von D_{eff} im Vergleich zum nicht mikrolegierten Stahl TM1400 +34 % (Legierung mit Molybdän) und die maximale Verringerung -20 % (Legierung mit Titan). Die Streubreite der Diffusionskoeffizienten infolge Mikrolegierens ist für alle Stahltypen bei 27 °C nahezu gleich groß. Beim Stahltyp CP1400 kommt es durch Mikrolegierungselemente zu einer maximalen Erhöhung und Verringerung um +42 % (Legierung mit Molybdän) bzw. -25 % (Legierung mit Titan), beim Stahltyp CP1200 zu einer maximalen Veränderung um +20 % (Legierung mit Zirkon) bzw. -48 % (Legierung mit Vanadium). Auch beim Stahltyp DP1200 ist die Änderung von D_{eff} durch Mikrolegierungselemente gering, die maximale Erhöhung beträgt +26 % (Legierung mit Zirkon), die maximale Verringerung -27 % (Legierung mit Titan). Bei höheren Temperaturen führt das Mikrolegieren ebenfalls zu keiner bedeutenden Änderung von D_{eff} . So beträgt die maximale Veränderung von D_{eff} bei 50 °C beim Stahltyp TM1400 +23 % (Legierung mit Zirkon) bzw. -20 % (Legierung mit Vanadium), beim Stahltyp CP1400 +18 % (Legierung mit Zirkon) bzw. -18 % (Legierung mit Titan). Bei 50 °C kommt es bei den Stahltypen DP1200

und CP1200 zu keiner Erhöhung von D_{eff} durch Mikrolegierungselemente, die maximale Abnahme beträgt –44 % (Legierung mit Vanadium) bzw. –62 % (Legierung mit Vanadium).

Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen die bei 27 °C, 40 °C und 60 °C gemessenen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff der vier nicht mikrolegierten Stahltypen und der Stahltypen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt in Arrhenius-Darstellung. Für jede Temperatur liegen Messwerte für D_{eff} gemäß der Auswertung von mindestens drei Abbaukurven vor (siehe 3.6.4). Es ist zu erkennen, dass die bei 27 °C festgestellte Abhängigkeit der Wasserstoffdiffusivität vom Gefüge im gesamten Temperaturbereich gültig ist. Zwischen 27 °C und 60 °C ist in der Festigkeitsklasse 1400 MPa D_{eff} beim Gefüge des Stahls TM1400 bei allen Legierungen höher als beim Gefüge des Komplexphasenstahls CP1400. In der Festigkeitsklasse 1200 MPa ist D_{eff} beim Gefüge des Dualphasenstahls DP1200 bei fast allen Legierungen höher als beim Komplexphasenstahl CP1200. Nur beim nicht mikrolegierten Stahl CP1200 weist D_{eff} eine außerordentlich hohe Temperaturabhängigkeit auf, bei höheren Temperaturen verändert sich daher bei der Basislegierung die Reihenfolge für D_{eff} in der Festigkeitsklasse 1200 MPa: D_{eff} ist beim Komplexphasenstahl CP1200 größer als beim Dualphasenstahl DP1200.

Die Tabellen 10 bis 13 geben eine Zusammenfassung der Wasserstoffdiffusivität in den vier Stahltypen der verschiedenen Legierungen sowie die Parameter für die Arrhenius-Darstellung $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten in Abbildung 30 und Abbildung 31 sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 der Arrhenius-Geraden an. Das geringste Bestimmtheitsmaß R^2 der Ausgleichsgeraden im Arrhenius-Graph ergibt sich beim mit Molybdän legierten Komplexphasenstahl CP1400. Das über alle Messungen gemittelte Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9847.

4. Ergebnisse

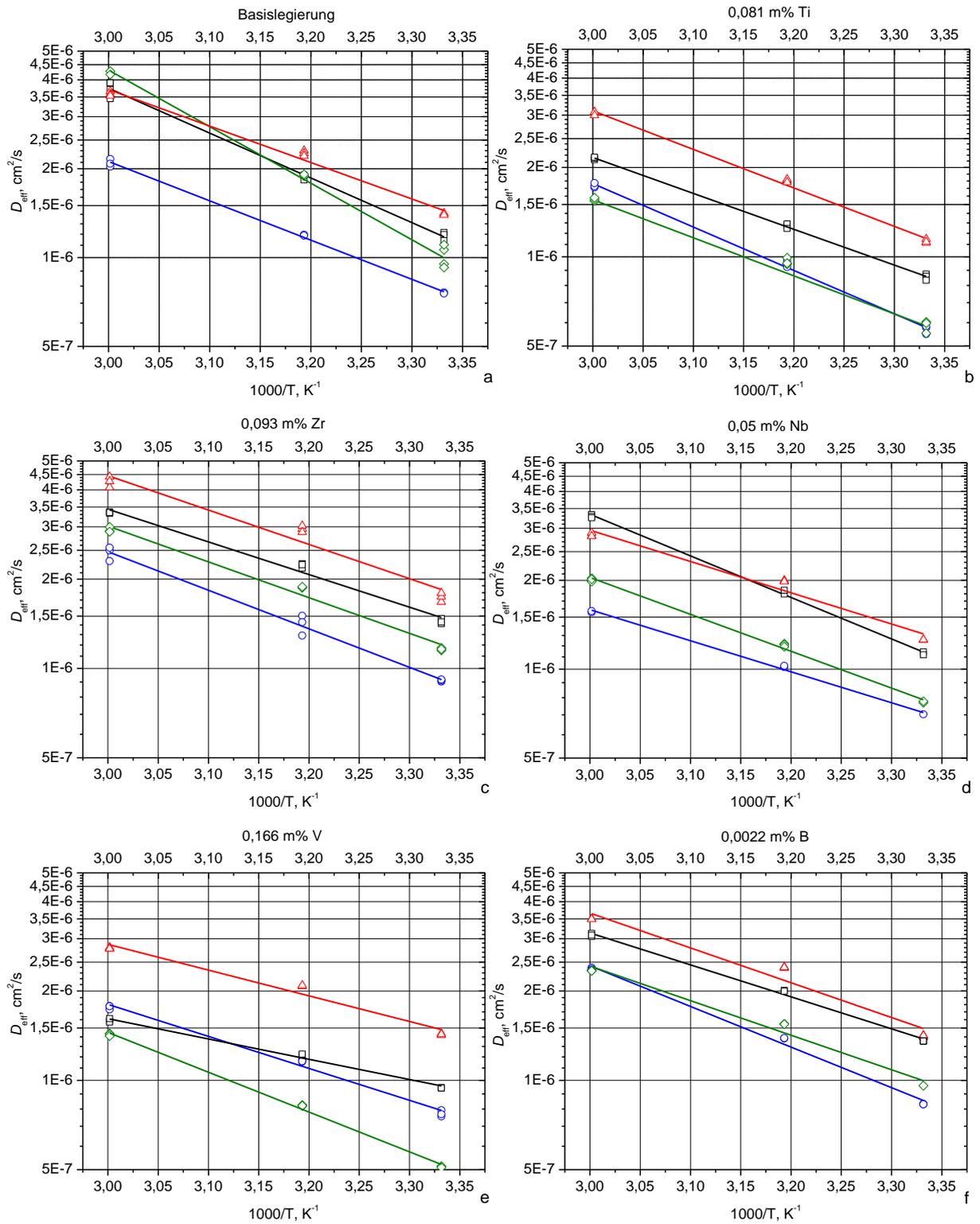


Abbildung 30: Gemessene Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei 27 °C, 40 °C und 60 °C und Arrhenius-Graph der nicht mikrolegierten, mit 0,081 m% Titan, 0,093 m% Zirkon, 0,05 m% Niob, 0,166 m% Vanadium bzw. 0,0022 m% Bor legierten Stähle. \square DP1200, \diamond CP1200, \circ CP1400, Δ TM1400.

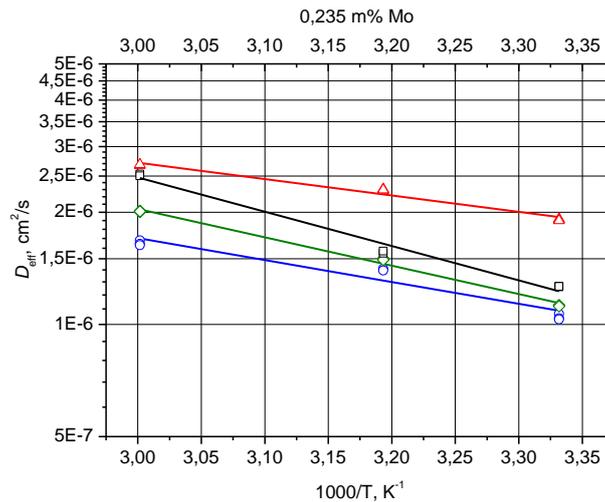


Abbildung 31: Gemessene Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei 27 °C, 40 °C und 60 °C und Arrhenius-Graph der mit 0,235 m% Molybdän legierten Stähle. □ DP1200, ◇ CP1200, ○ CP1400, △ TM1400.

4.3.2 Berechnete Enthalpie und Dichte reversibler Fallen

Die aus der Temperaturabhängigkeit von D_{eff} berechnete Enthalpie ΔH_t reversibler Wasserstofffallen in den Gefügen ist in Abbildung 32 sowie in Tabelle 10 bis 13 für alle vier Stähle der nicht mikrolegierten Schmelze und der Schmelzen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt dargestellt. Ein Vergleich der Fallenenergie für Wasserstoff zeigt bei den mikrolegierten Stählen, dass die Enthalpiewerte bei den Stählen CP1400, TM1400 und DP1200 nahezu gleich sind und etwa 20 kJ/mol betragen. Die Fallenenthalpie beim nicht mikrolegierten Stahl CP1200 sticht aus den Enthalpiewerten heraus. Die Fallenenthalpie bei diesem Stahl weist über alle untersuchten Stähle den höchsten Wert auf, was sich auch in einer großen Steigung der Geraden in der Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten (Abbildung 30 a) widerspiegelt.

Werden die Enthalpiewerte bei einem Stahltyp der Ausscheidungen bildenden Schmelzen (Legierungen mit Titan, Zirkon, Niob, Vanadium bzw. Bor) untereinander verglichen, so ist zu erkennen, dass es durch die Ausscheidungen zu keiner bedeutenden Veränderung der Enthalpie kommt. Ein Trend, dass Ausscheidungen die Enthalpie bei den Gefügen aller vier Stahltypen verringern oder erhöhen, besteht nicht. Anders ist dies bei den vier mit Molybdän legierten Stählen. Ein Vergleich der Enthalpiewerte für Wasserstofffallen in den vier nicht mikrolegierten Stählen mit den Enthalpiewerten bei den mit Molybdän legierten Stählen zeigt, dass das Substitutionsatom Molybdän bei allen vier Stählen die Enthalpie deutlich verringert. Die geringe Fallenenthalpie bei den mit Molybdän legierten Stählen spiegelt sich in der geringen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Graph in Abbil-

dung 31 wider. Die Steigung der Geraden im Arrhenius-Graph ist bei den mit Molybdän legierten Stählen deutlich geringer als bei den Stählen aller anderen Legierungen.

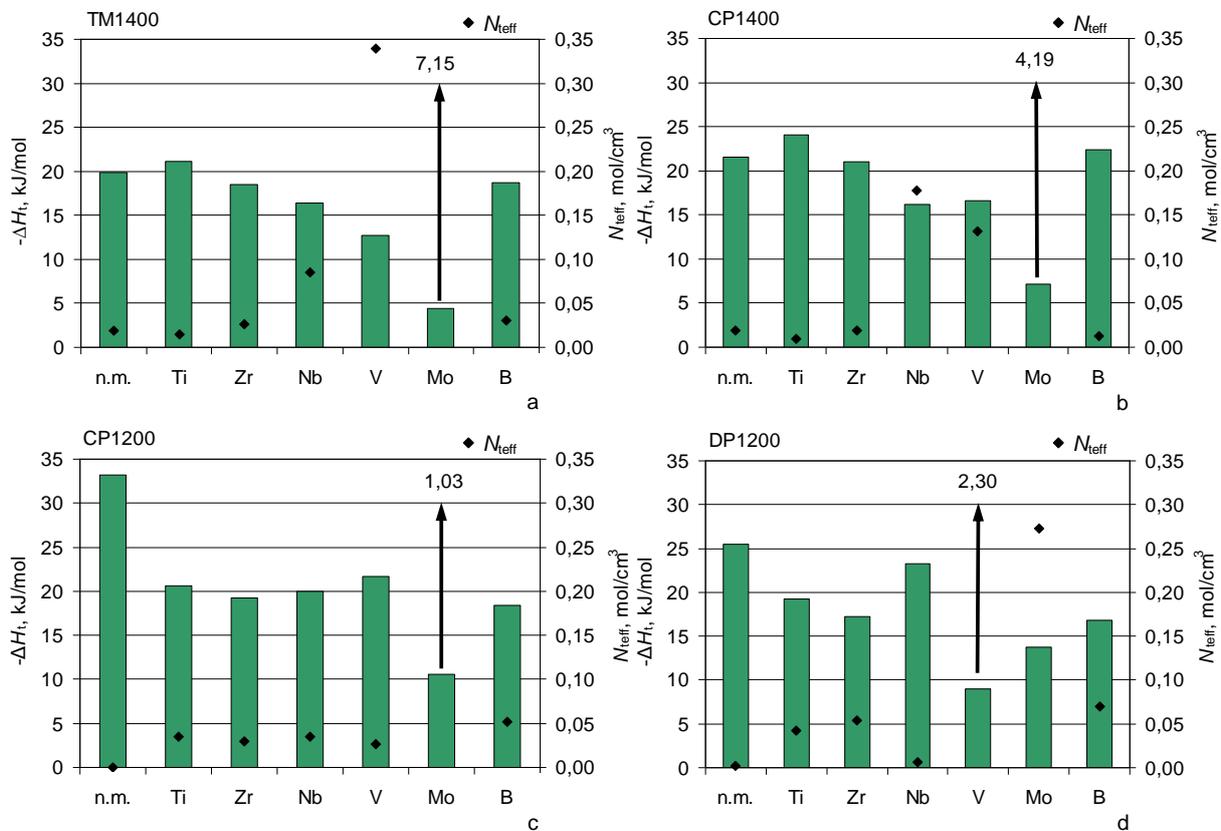


Abbildung 32: Berechnete Fallenenthalpie $-\Delta H_f$ und effektive Fallendichte N_{teff} bei den vier untersuchten Stahlschmelzen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt und der nicht mikrolegierten Basisschmelze („n.m.“). Die Balken geben $-\Delta H_f$, die Punkte \blacklozenge geben N_{teff} an.

Abbildung 32 und Tabellen 10 bis 13 geben die Fallendichte N_{teff} für Wasserstoff in den Gefügen der nicht mikrolegierten Stähle und der Stähle mit höchstem Mikrolegierungsgehalt an. Die Fallendichte ist bei den Stählen der Legierungen mit Titan, Zirkon, Niob, Vanadium bzw. Bor im Vergleich zur Fallendichte bei den nicht mikrolegierten Stählen erhöht bzw. verringert. Die Veränderung der Fallendichte durch Ausscheidungen ist aber generell verhältnismäßig gering. Ausgenommen ist jedoch die Wirkung von Vanadium. Beim vanadiumlegierten Dualphasenstahl DP1200 ist im Vergleich zum nicht mikrolegierten Stahl DP1200 die Fallendichte deutlich erhöht. Auch Molybdän als Substitutionsatom führt bei allen vier Stahlschmelzen zu einer markanten Zunahme der Fallendichte.

Tabelle 10: Diffusionsparameter für den nicht mikrolegierten Stahltyp TM1400 und für die Stähle TM1400 mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. [†] bei 27 °C (Mittelwert), ^{††} Parameter für Arrhenius-Schreibweise $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, $R^2 =$ Bestimmtheitsmaß der Arrhenius-Geraden.

TM1400	D_{eff} , cm^2/s [†]	$-\Delta H_t$, kJ/mol	$N_{\text{eff}}/10^{-4}$, mol/cm^3	$D_0/10^{-4}$, cm^2/s ^{††}	Q , kJ/mol ^{††}	R^2
Basisschmelze	$14,0 \cdot 10^{-7}$	19,9	192	187	23,6	0,989
Ti	$11,3 \cdot 10^{-7}$	21,1	152	242	24,8	0,996
Zr	$17,4 \cdot 10^{-7}$	18,5	264	132	22,1	0,956
Nb	$12,6 \cdot 10^{-7}$	16,4	847	45	20,3	0,972
V	$14,3 \cdot 10^{-7}$	12,7	3.395	11	16,6	0,973
Mo	$19,1 \cdot 10^{-7}$	4,4	71.523	0,6	8,4	0,979
B	$14,1 \cdot 10^{-7}$	18,7	300	121	22,5	0,963

Tabelle 11: Diffusionsparameter für den nicht mikrolegierten Stahltyp CP1400 und für die Stähle CP1400 mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. [†] bei 27 °C (Mittelwert), ^{††} Parameter für Arrhenius-Schreibweise $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, $R^2 =$ Bestimmtheitsmaß der Arrhenius-Geraden.

CP1400	D_{eff} , cm^2/s [†]	$-\Delta H_t$, kJ/mol	$N_{\text{eff}}/10^{-4}$, mol/cm^3	$D_0/10^{-4}$, cm^2/s ^{††}	Q , kJ/mol ^{††}	R^2
Basisschmelze	$7,6 \cdot 10^{-7}$	21,6	186	207	25,5	0,998
Ti	$5,7 \cdot 10^{-7}$	24,1	91	431	28,0	0,996
Zr	$9,1 \cdot 10^{-7}$	21,0	194	196	24,9	0,987
Nb	$7,0 \cdot 10^{-7}$	16,1	1.780	23	20,1	0,997
V	$7,7 \cdot 10^{-7}$	16,6	1.309	30	20,6	0,990
Mo	$10,5 \cdot 10^{-7}$	7,2	41.900	1	11,2	0,930
B	$8,3 \cdot 10^{-7}$	22,4	121	312	26,2	0,994

Tabelle 12: Diffusionsparameter für den nicht mikrolegierten Stahltyp CP1200 und für die Stähle CP1200 mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. [†] bei 27 °C (Mittelwert), ^{††} Parameter für Arrhenius-Schreibweise $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, $R^2 =$ Bestimmtheitsmaß der Arrhenius-Geraden.

CP1200	D_{eff} , cm^2/s [†]	$-\Delta H_t$, kJ/mol	$N_{\text{eff}}/10^{-4}$, mol/cm^3	$D_0/10^{-4}$, cm^2/s ^{††}	Q , kJ/mol ^{††}	R^2
Basisschmelze	$9,9 \cdot 10^{-7}$	33,2	1	24.006	36,7	0,990
Ti	$5,8 \cdot 10^{-7}$	20,6	354	113	24,5	0,985
Zr	$11,6 \cdot 10^{-7}$	19,3	299	124	23,1	0,987
Nb	$7,8 \cdot 10^{-7}$	20,0	345	113	23,9	0,997
V	$5,1 \cdot 10^{-7}$	21,7	261	153	25,7	0,997
Mo	$11,2 \cdot 10^{-7}$	10,6	10.302	4	14,6	0,993
B	$9,6 \cdot 10^{-7}$	18,4	514	75	22,3	0,982

Tabelle 13: Diffusionsparameter für den nicht mikrolegierten Stahltyp DP1200 und für die Stähle DP1200 mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. [†] bei 27 °C (Mittelwert), ^{††} Parameter für Arrhenius-Schreibweise $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, $R^2 =$ Bestimmtheitsmaß der Arrhenius-Geraden.

DP1200	D_{eff} , cm^2/s [†]	$-\Delta H_t$, kJ/mol	$N_{\text{eff}}/10^{-4}$, mol/cm^3	$D_0/10^{-4}$, cm^2/s ^{††}	Q , kJ/mol ^{††}	R^2
Basisschmelze	$11,8 \cdot 10^{-7}$	25,4	26	1.333	29,0	0,994
Ti	$8,6 \cdot 10^{-7}$	19,3	422	92	23,2	0,998
Zr	$14,4 \cdot 10^{-7}$	17,3	540	68	21,0	0,956
Nb	$11,4 \cdot 10^{-7}$	23,3	64	559	26,9	0,998
V	$9,4 \cdot 10^{-7}$	9,0	22.953	2	13,1	0,991
Mo	$12,6 \cdot 10^{-7}$	13,7	2.723	14	17,6	0,985
B	$13,6 \cdot 10^{-7}$	16,8	702	53	20,6	0,996

Werden die Enthalpiewerte der Wasserstofffallen in den Gefügen der vier untersuchten Stahltypen gegenübergestellt, so ist eine Gefügeabhängigkeit der Enthalpiewerte festzustellen. Ein Vergleich der Enthalpiewerte der Fallen in den Komplexphasenstählen mit den Enthalpiewerten der Fallen in den Stahltypen TM1400 und DP1200 lässt den Trend erkennen, dass die Fallen in den Gefügen der Komplexphasenstähle tendenziell höhere Enthalpiewerte aufweisen als die Fallen im Gefüge aus angelassenem Martensit bzw. im Gefüge des Dualphasenstahls. Tabelle 14 gibt eine Übersicht über die Differenz zwischen den Enthalpiewerten der Fallen in den Komplexphasenstählen und den Enthalpiewerten der Fallen in den Stahltypen TM1400 bzw. DP1200. Bis auf wenige Ausnahmen ist zu erkennen, dass die Fallen in den Gefügen der Komplexphasenstähle höhere Bindungsenthalpien aufweisen als die Fallen in den Gefügen der anderen beiden Stähle.

Tabelle 14: Differenz der Enthalpiewerte zwischen den Komplexphasenstählen und TM1400 bzw. DP1200 bei verschiedenen Legierungen; „n. m.“ steht für nicht mikrolegierte Basisschmelze.

Legierung	$ \Delta H_f _{(CP1400)} - \Delta H_f _{(DP1200)}$	$ \Delta H_f _{(CP1400)} - \Delta H_f _{(TM1400)}$	$ \Delta H_f _{(CP1200)} - \Delta H_f _{(DP1200)}$	$ \Delta H_f _{(CP1200)} - \Delta H_f _{(TM1400)}$
n. m.	-3,8	1,7	7,8	13,3
Ti	4,8	3,0	1,3	-0,5
Zr	3,7	2,5	2,0	0,8
Nb	-7,2	-0,3	-3,3	3,6
V	7,6	3,9	12,7	9,0
Mo	-6,5	2,8	-3,1	6,2
B	5,6	3,7	1,6	-0,3

4.4 Ergebnisse der Lochzugversuche (IHE)

Die Abbildungen 33 und 34 zeigen die Standzeiten der Lochzugproben der vier Stahltypen aller untersuchten Legierungen nach 10 min und 30 min Wasserstoffbeladezeit. Die Balken stellen die gemittelten Zeiten bis zum Bruch und die Fehlerbalken die maximal und minimal gemessene Standzeit dar. Über alle untersuchten Proben zeigt sich, dass längere Wasserstoffbeladezeiten kürzere Standzeiten im Lochzugversuch ergeben. Bei einer Wasserstoffbeladedauer von 30 min sind die Standzeiten stahltyp- und legierungsunabhängig sehr gering und nahezu gleich, eine Unterscheidung der Versprödungsneigung ist schwierig. Unter deutlich längeren Wasserstoffbeladezeiten bzw. höheren Wasserstoffkonzentrationen als solchen, welche sich bei den gewählten elektrochemischen Beladerandbedingungen (siehe 3.7) nach 10-minütiger Wasserstoffbeladung einstellen, zeigen die Stahltypen der verschiedenen Legierungen im Lochzugversuch ähnliche Anfälligkeiten bzgl. IHE. Bei den Proben mit 30-minütiger Wasserstoffbeladung ist auch die Streuung der Standzeiten im Vergleich zur mittleren Standzeit hoch, was eine Unterscheidung und Charakterisierung der Versprödungsneigung weiter

erschwert. Die Charakterisierung der IHE-Versprödungsneigung erfolgt daher nachfolgend anhand der Proben mit 10-minütiger Wasserstoffbeladung.

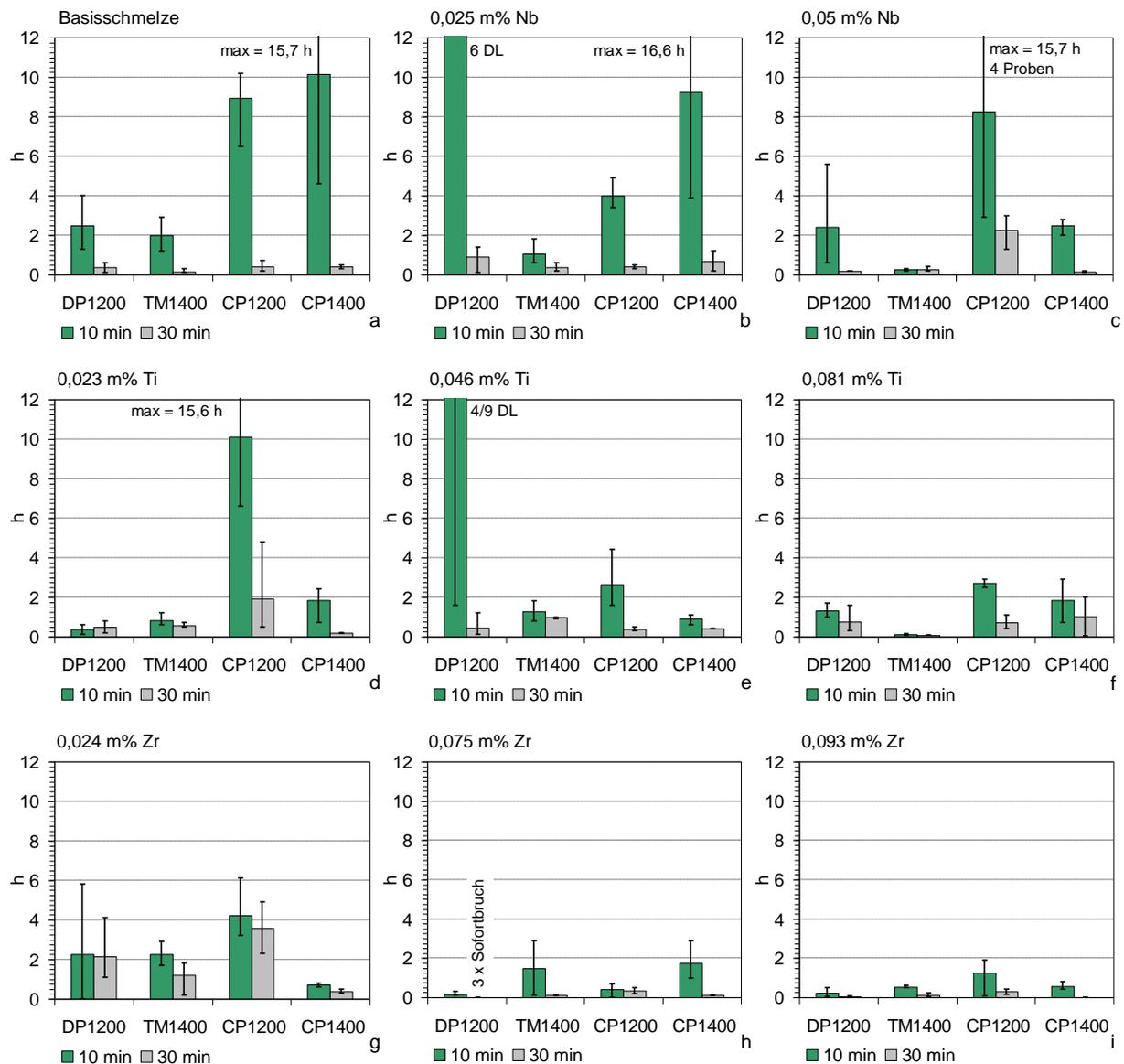


Abbildung 33: Bruchzeiten von Lochzugproben aller vier Stahltypen der nicht mikrolegierten Basisschmelze sowie der mit Niob, Titan bzw. Zirkon legierten Schmelzen. i/j DL bedeutet i Durchläufer (d. h. kein Versagen innerhalb von 92 h) von j geprüften Proben. „max“ bedeutet maximale Bruchzeit.

Ein Vergleich der Bruchzeiten der nicht mikrolegierten Stahltypen der Festigkeitsklasse 1200 MPa (DP1200 und CP1200) nach 10-minütiger Wasserstoffbeladung zeigt, dass der Komplexphasenstahl eine höhere Standzeit aufweist als der Dualphasenstahl. Dieser Zusammenhang gilt für nahezu alle untersuchten Legierungen, mit Ausnahme von Legierungen mit bestimmten Niob-, Vanadium-, Molybdän-, Bor- und Titangehalten. Das Zulegieren von Mikrolegierungselementen bewirkt beim Stahltyp CP1200 keinen erkennbaren positiven Effekt,

Mikrolegieren verringert tendenziell die Standzeit des Stahltyps CP1200. Lediglich bei den Stählen CP1200 mit 0,048 m% Vanadium sowie mit 0,0023 m% Titan ist die mittlere Standzeit geringfügig erhöht, die Streuung der Standzeiten ist aber signifikant. Auch beim Stahltyp DP1200 führt Mikrolegieren zu keiner allgemeinen Verbesserung der Standzeit. Ein deutlicher Mikrolegierungseinfluss beim Stahltyp DP1200 ist jedoch bei den Legierungen mit 0,025 m% Niob, Vanadium (0,048 m% und 0,126 m%), Molybdän (0,148 m% und 0,235 m%), 0,0008 m% Bor und 0,046 m% Titan erkennbar. Bei diesen Legierungen kommt es zu einer markanten Zunahme der Standzeit des Dualphasenstahls (bei einigen dieser Legierungen selbst nach 30-minütiger Wasserstoffbeladedauer), sodass der Komplexphasenstahl geringere Standzeiten aufweist als der Dualphasenstahl.

Werden die Standzeiten der nicht mikrolegierten Stahltypen der Festigkeitsklasse 1400 MPa (CP1400 und TM1400) nach 10-minütiger Wasserstoffbeladung gegenübergestellt, so zeigt sich, dass der Komplexphasenstahl eine deutlich höhere Standzeit aufweist als der Stahltyp TM1400. Dieser Trend ist mit Ausnahme der beiden nioblegierten Schmelzen und der Legierung mit 0,048 m% Vanadium bei mikrolegierten Schmelzen weniger deutlich erkennbar. Mikrolegieren führt beim Stahltyp CP1400 zu einer Verringerung der Standzeit. Beim Stahltyp TM1400 kommt es teilweise zu einer marginalen Erhöhung der Standzeit, sodass bei einigen Schmelzen der Komplexphasenstahl geringere Standzeit als der Stahltyp TM1400 aufweist (siehe Legierungen mit 0,166 m% Vanadium, 0,235 m% Molybdän, 0,024 m% Zirkon sowie Legierungen mit Bor). Diese Standzeiterhöhung geht jedoch mit einer markanten Standzeitstreuung einher, dies ist bei den Stählen TM1400 mit 0,0014 m% Bor bzw. 0,0022 m% Bor gut erkennbar. Mikrolegieren führt beim Stahltyp TM1400 zu keiner bedeutenden Verringerung der IHE-Versprödungsneigung.

Hervorzuheben ist der Einfluss von Titan und Zirkon auf die Standzeit der Lochzugproben. Diese Mikrolegierungselemente erhöhen mit zunehmendem Gehalt die Versprödungsneigung nahezu aller vier Stahltypen (Ausnahme: Stahl DP1200 mit 0,046 m% Titan) deutlich, die Standzeiten nehmen ab. Zusammengefasst zeigen die Lochzugversuche, dass sich in beiden Festigkeitsklassen jeweils die Komplexphasenstähle CP1400 bzw. CP1200 resistenter bezüglich IHE verhalten als der Stahl TM1400 mit angelassenem martensitischem Gefüge bzw. der Dualphasenstahl DP1200. Dies ist vor allem beim Vergleich der nicht mikrolegierten Stahltypen gut erkennbar. Aus den Lochzugversuchen geht hervor, dass Mikrolegieren sowohl bei den Stahltypen TM1400 und CP1400 als auch beim Stahltyp CP1200 zu keiner bedeutenden Verringerung der IHE-Anfälligkeit führt. Nur beim Stahltyp DP1200 ist eine rele-

vante Erhöhung der Standzeit bzw. Abnahme der Versprödungsneigung mit bestimmten Mikrolegierungselementen und Gehalten möglich.

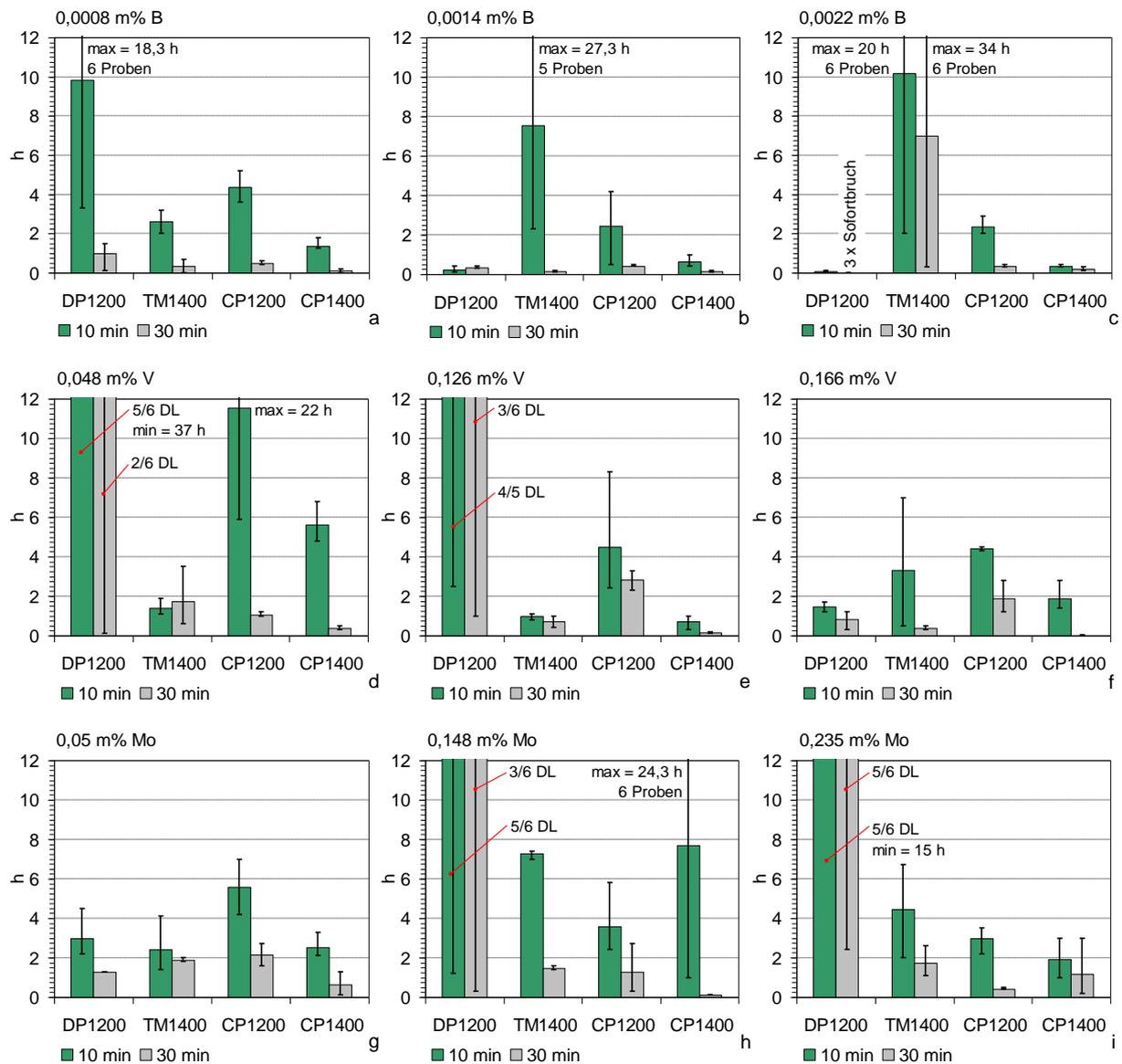


Abbildung 34: Bruchzeiten von Lochzugproben aller vier Stahltypen der mit Bor, Vanadium bzw. Molybdän legierten Schmelzen. i/j DL bedeutet i Durchläufer (d. h. kein Versagen innerhalb von 92 h) von j geprüften Proben. „max“ und „min“ bedeuten maximale bzw. minimale Bruchzeit.

4.5 Ergebnisse der Biegelprobenversuche (HEE)

Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die Bruchzeiten von Biegelproben mit dem Biegeradius 8 mm bzw. 10 mm aller untersuchten Legierungen und Stahltypen. Die Fehlerbalken geben die minimal und maximal möglichen Bruchzeiten, die Balken die gemittelten Bruchzeiträume

aus den intervallweisen Überprüfungen der Proben auf Bruch an. Alle Proben versagten innerhalb von 72 h, Durchläufer traten nicht auf.

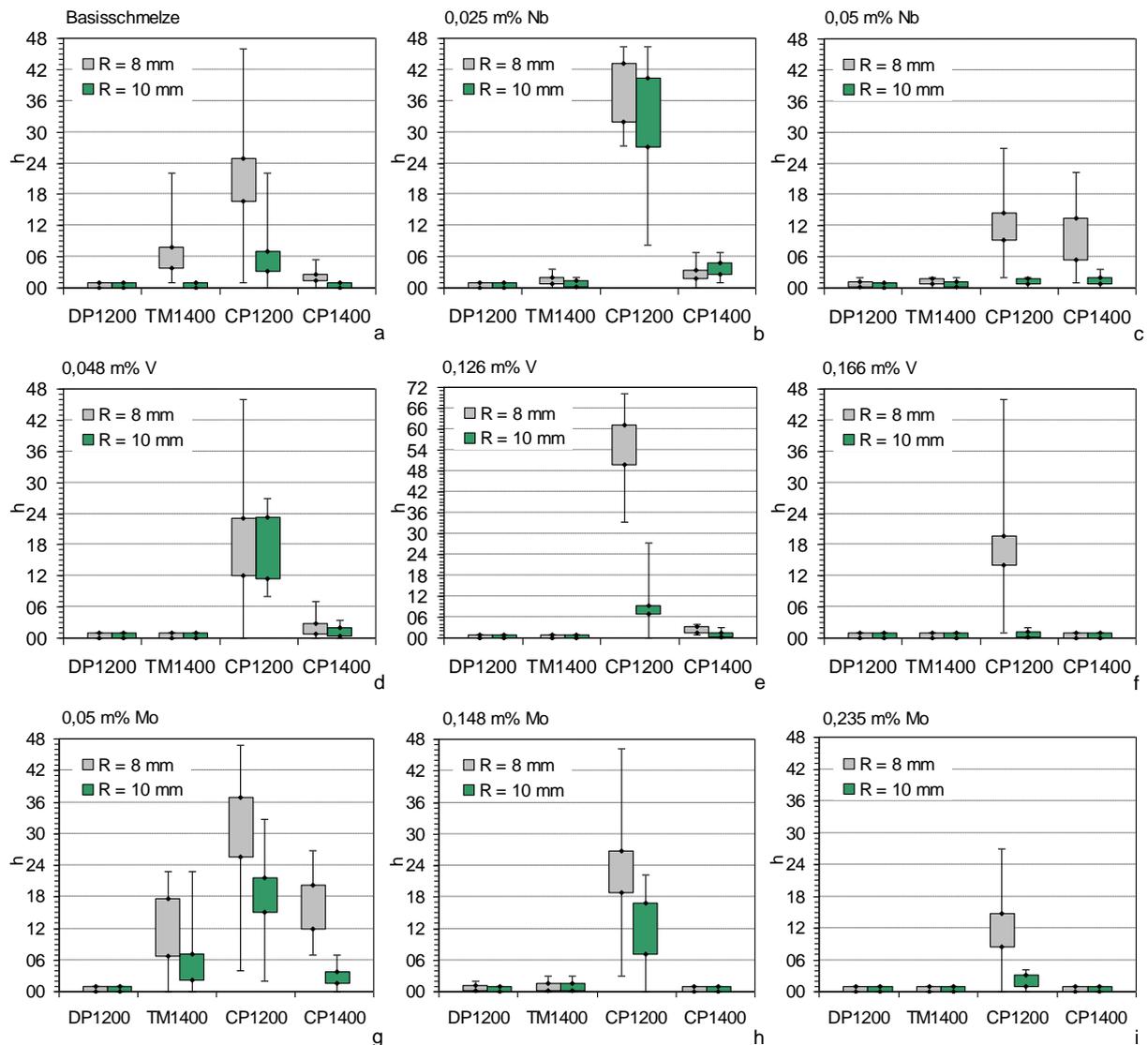


Abbildung 35: Bruchzeiten von Bügelproben aller vier Stahltypen mit Biegeradius 8 mm bzw. 10 mm der nicht mikrolegierten Basisschmelze, sowie der mit Niob, Vanadium bzw. Molybdän legierten Schmelzen.

Ein Vergleich der beiden nicht mikrolegierten Stahltypen der Festigkeitsklasse 1200 MPa (DP1200 und CP1200) zeigt bei beiden angewandten Biegeradien für den Komplexphasenstahl deutlich höhere Bruchzeiten als für den Dualphasenstahl. Diese Abhängigkeit der HEE-Empfindlichkeit vom Stahltyp in der Festigkeitsklasse 1200 MPa gilt für alle untersuchten Legierungen. Der Dualphasenstahl ist bei jeder Legierung anfälliger auf HEE als der Stahltyp CP1200. Mikrolegieren hat entgegen den Ergebnissen aus IHE-Lochzugversuchen bei den HEE-Versuchen keinen positiven Einfluss auf die Standzeit des Dualphasenstahls. Unabhängig, ob mit oder ohne Mikrolegierungselement, versagen alle Proben des Stahltyps DP1200

innerhalb von 2 h. Auch beim Stahltyp CP1200 führt Mikrolegieren zu keiner relevanten Bruchzeiterhöhung, lediglich bei den Stählen CP1200 mit 0,025 m% Niob, 0,126 m% Vanadium bzw. mit 0,05 m% Molybdän steigt die Bruchzeit geringfügig an.

Werden die Bruchzeiten von Bügelproben der Stahltypen der Festigkeitsklasse 1400 MPa (TM1400 und CP1400) gegenübergestellt, so zeigt sich bei nahezu allen Legierungen, mit Ausnahme der nicht mikrolegierten Basisschmelze und der Legierung mit 0,0022 m% Bor, dass der Komplexphasenstahl höhere Bruchzeiten aufweist als der Stahltyp TM1400 mit angelassenem martensitischem Gefüge. Nur bei der Basisschmelze sowie bei der Legierung mit 0,0022 m% Bor weist der Stahltyp TM1400 eine etwas höhere Standzeit als der Komplexphasenstahl auf. Der Trend, dass der Stahltyp CP1400 versprödungsresistenter als der Stahltyp TM1400 ist, scheint wiederum unabhängig vom Biegeradius zu sein.

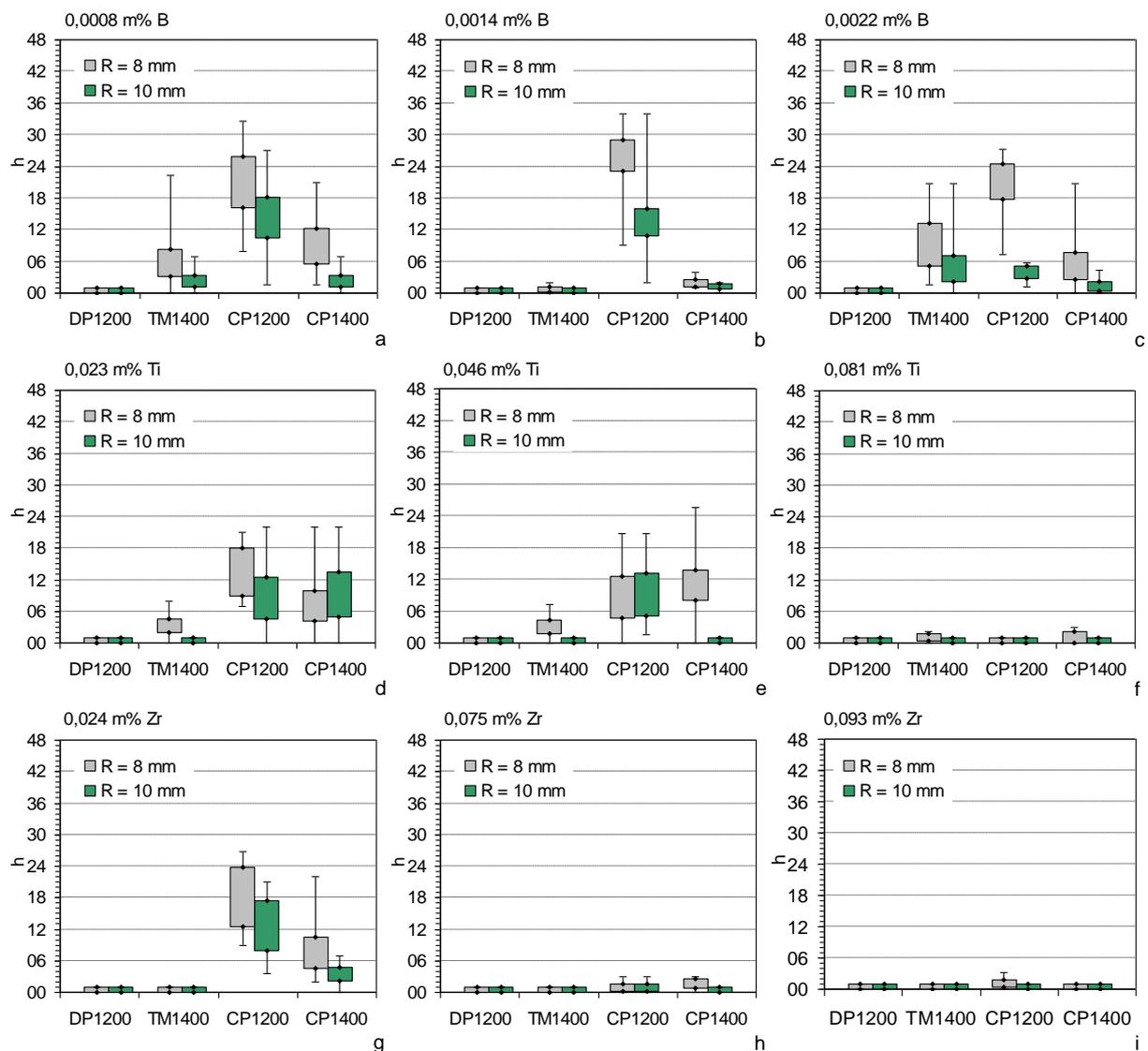


Abbildung 36: Bruchzeiten von Bügelproben aller vier Stahltypen mit Biegeradius 8 mm bzw. 10 mm der mit Bor, Titan bzw. Zirkon legierten Schmelzen.

Mikrolegieren hat auf die HEE-Anfälligkeit der Stahltypen der Festigkeitsklasse 1400 MPa keinen bedeutenden positiven Einfluss, die HEE-Versprödungsneigung dieser Stahltypen wird durch kein Mikrolegierungselement markant verringert. Für die Stahltypen TM1400 und CP1400 führt Mikrolegieren tendenziell sogar zur Abnahme der Standzeiten. Nur bei dem mit 0,05 m% Molybdän bzw. mit 0,0022 m% Bor legierten Stahltyp TM1400 und dem mit 0,05 m% Niob, 0,05 m% Molybdän, Bor (0,008 m% und 0,0022 m%), Titan (0,023 m% und 0,046 m%) bzw. mit 0,024 m% Zirkon legierten Stahltyp CP1400 kommt es zu einer marginalen Erhöhung der Bruchzeiten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass, ähnlich wie bei den IHE-Lochzugversuchen, eine Gefügeabhängigkeit der HEE-Versprödungsneigung zu erkennen ist. In der Festigkeitsklasse 1400 MPa scheint der Stahltyp TM1400 mit dem Gefüge aus angelassenem Martensit anfälliger auf HEE zu sein als der Komplexphasenstahl CP1400. In der Festigkeitsklasse 1200 MPa ist der Dualphasenstahl deutlich weniger resistent als der Komplexphasenstahl CP1200. Werden die vier untersuchten Stahltypen gegenübergestellt, ist unabhängig von den Legierungen erkennbar, dass der Dualphasenstahl die geringste Standzeit bzw. die geringste HEE-Resistenz aufweist; die Wasserstoffversprödungsneigung ist bei diesem Stahltyp im Vergleich zur Versprödungsneigung der anderen Stahltypen in HEE-Versuchen deutlich höher als in IHE-Versuchen. Aus den Versuchen lässt sich für die vier Stahltypen ableiten, dass Mikrolegieren keine relevante Verringerung der HEE-Anfälligkeit bewirkt. Ähnlich wie bei den Lochzugversuchen führt vor allem ein zunehmender Gehalt der Mikrolegierungselemente Titan und Zirkon zur Abnahme der Standzeiten von Proben. Hinzuweisen ist auf eine Besonderheit bezüglich der Radienabhängigkeit der Standzeiten: Über alle Stähle scheinen Bügelproben mit Biegeradius 8 mm trotz größerer Zug-Tangentialdehnung tendenziell höhere Bruchzeiten aufzuweisen als Proben mit Biegeradius 10 mm.

4.6 Ergebnisse der Langsamzugversuche

Abbildungen 37 und 38 zeigen die technische-Spannung-Dehnungskurven wasserstoffbeladener und unbeladener Langsamzugproben der vier nicht mikrolegierten Stahltypen und der Stahltypen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. Deutlich ist die Veränderung der Zugversuchskurven durch die Wasserstoffbeladung zu erkennen.

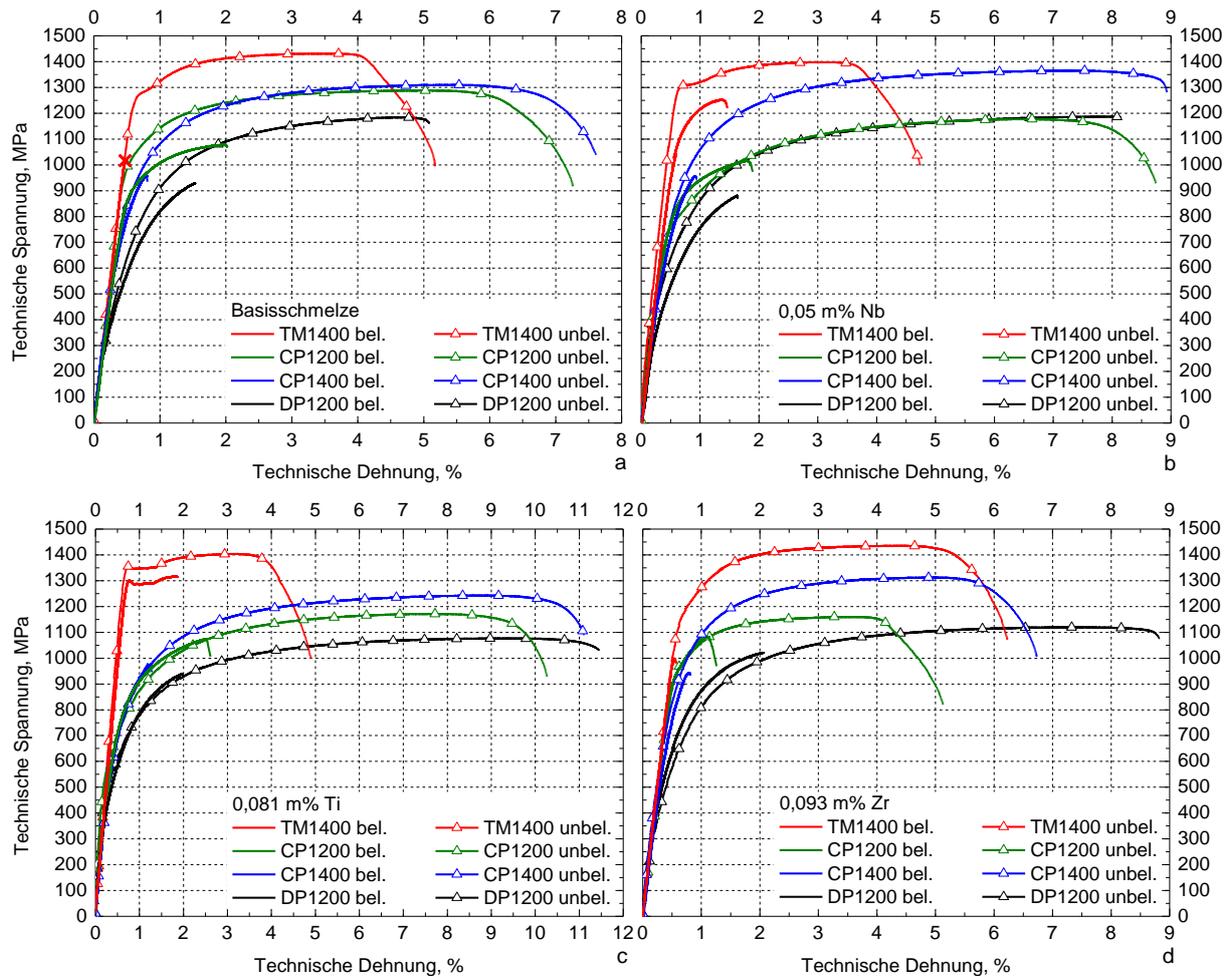


Abbildung 37: Spannung-Dehnungsdiagramme wasserstoffbeladener („bel.“) und unbeladener („unbel.“) Langsamzugproben der Stähle der Basisschmelze und der Stähle mit 0,05 m% Niob, 0,081 m% Titan bzw. 0,093 m% Zirkon.

In Abbildung 39 sind die Veränderungen von R_m , W_{vol} und A_{50} infolge Wasserstoffbeladung für die vier Stahltypen der verschiedenen Legierungen zusammengefasst. Bei allen Stählen scheint Wasserstoff diese mechanischen Kennwerte bei der gewählten Dehnrage deutlich zu verringern. Vor allem die Brucharbeit und die Bruchdehnung fallen markant ab. Beim Stahltyp TM1400 tritt Versagen bei manchen Legierungen nahezu ohne plastische Verformung ein, diese Zugproben versagen teilweise im elastischen Dehnungszustand (siehe Basisschmelze) und weisen daher den stärksten Abfall von W_{vol} und A_{50} auf. Auf die Zugfestigkeit R_m hingegen scheint Wasserstoff bei der gewählten Dehnrage einen geringeren Einfluss zu haben. Die Abnahme von R_m liegt etwa bei maximal 35 %. Ein Trend, dass bestimmte Mikrolegierungselemente die Abnahme der Kennwerte R_m , W_{vol} und A_{50} senken, ist nicht erkennbar. Mikrolegieren scheint auf die Abnahme dieser mechanischen Kennwerte bei geringer Dehnrage keinen relevanten Einfluss zu nehmen.

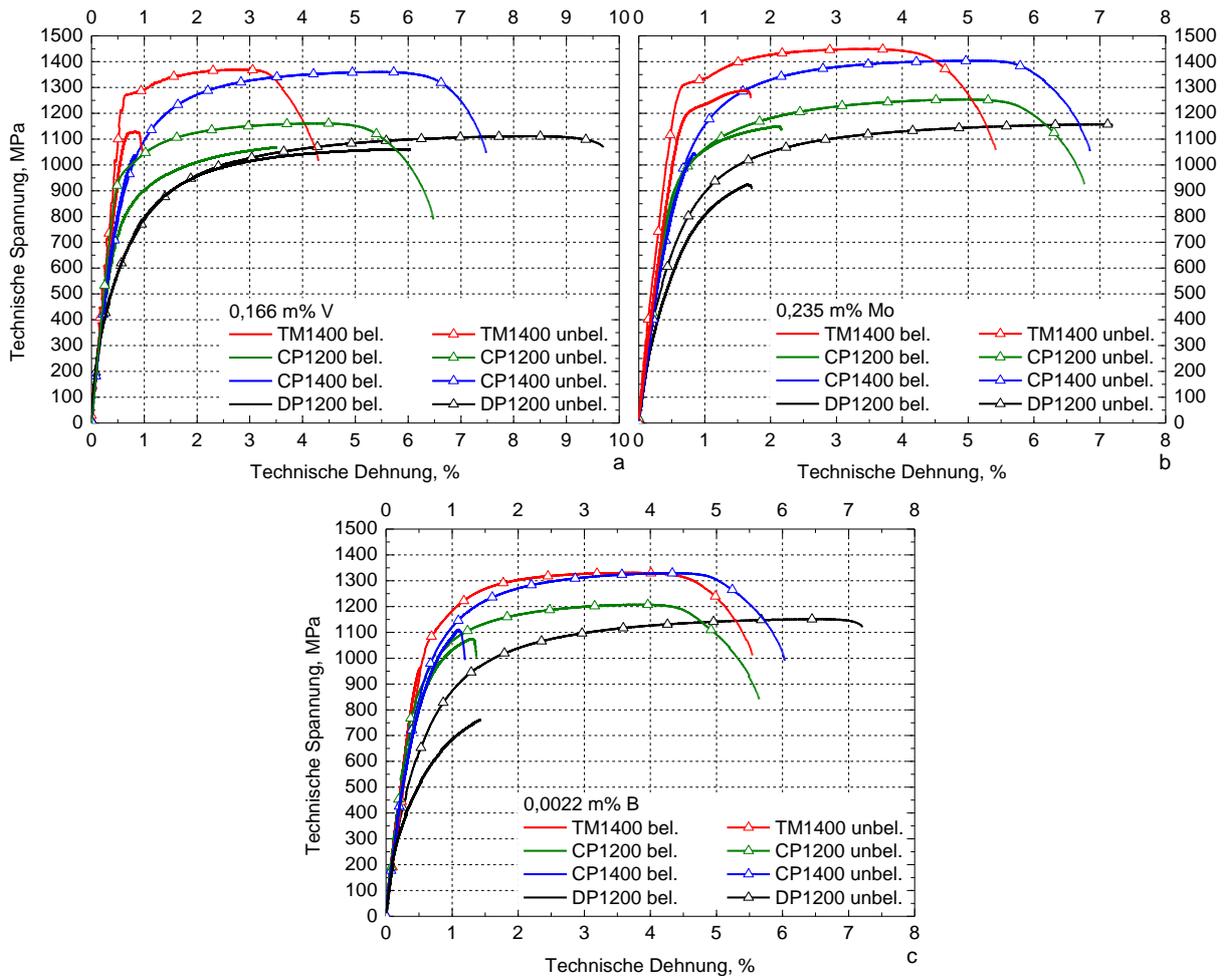


Abbildung 38: Spannung-Dehnungsdiagramme wasserstoffbeladener („bel.“) und unbeladener („unbel.“) Langsamzugproben der Stähle mit 0,166 m% Vanadium, 0,235 m% Molybdän bzw. 0,0022 m% Bor.

Abbildung 39 c zeigt die Veränderung der Streckgrenze der wasserstoffbeladenen Langsamzugproben. Eine allgemeine Verringerung oder Erhöhung der Streckgrenze durch Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden; je nach Stahltyp und Legierung kommt es zu einer Steigerung oder einer Verringerung von $R_{p0.2}$. Ein Abfall der Streckgrenze tritt nur beim Stahltyp TM1400 auf, wobei bei der nicht mikrolegierten Probe der Bruch bereits im elastischen Dehnungszustand stattfindet und damit im Vergleich zu allen anderen Stählen der merklichste Duktilitätsverlust erkennbar ist. In Abbildung 39 d werden Veränderungen des Streckgrenzenverhältnisses $R_{p0.2}/R_m$ infolge der Wasserstoffbeladung dargestellt; tendenziell ist eine Erhöhung des Streckgrenzenverhältnisses zu erkennen.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der Langsamzugversuche abgeleitet werden, dass es bei einer geringen Dehnrates bei allen vier Stahltypen der untersuchten Legierungen zu einem deutlichen Abfall der mechanischen Kennwerte R_m , W_{vol} und A_{50} unter Wasserstoffeinfluss kommt. Offensichtlich scheint Wasserstoff bei der geringen Dehnrates von

10^{-5} s^{-1} , unabhängig vom Stahltyp und dem Mikrolegierungselement, den Versagenswiderstand im Zugversuch auffallend zu senken.

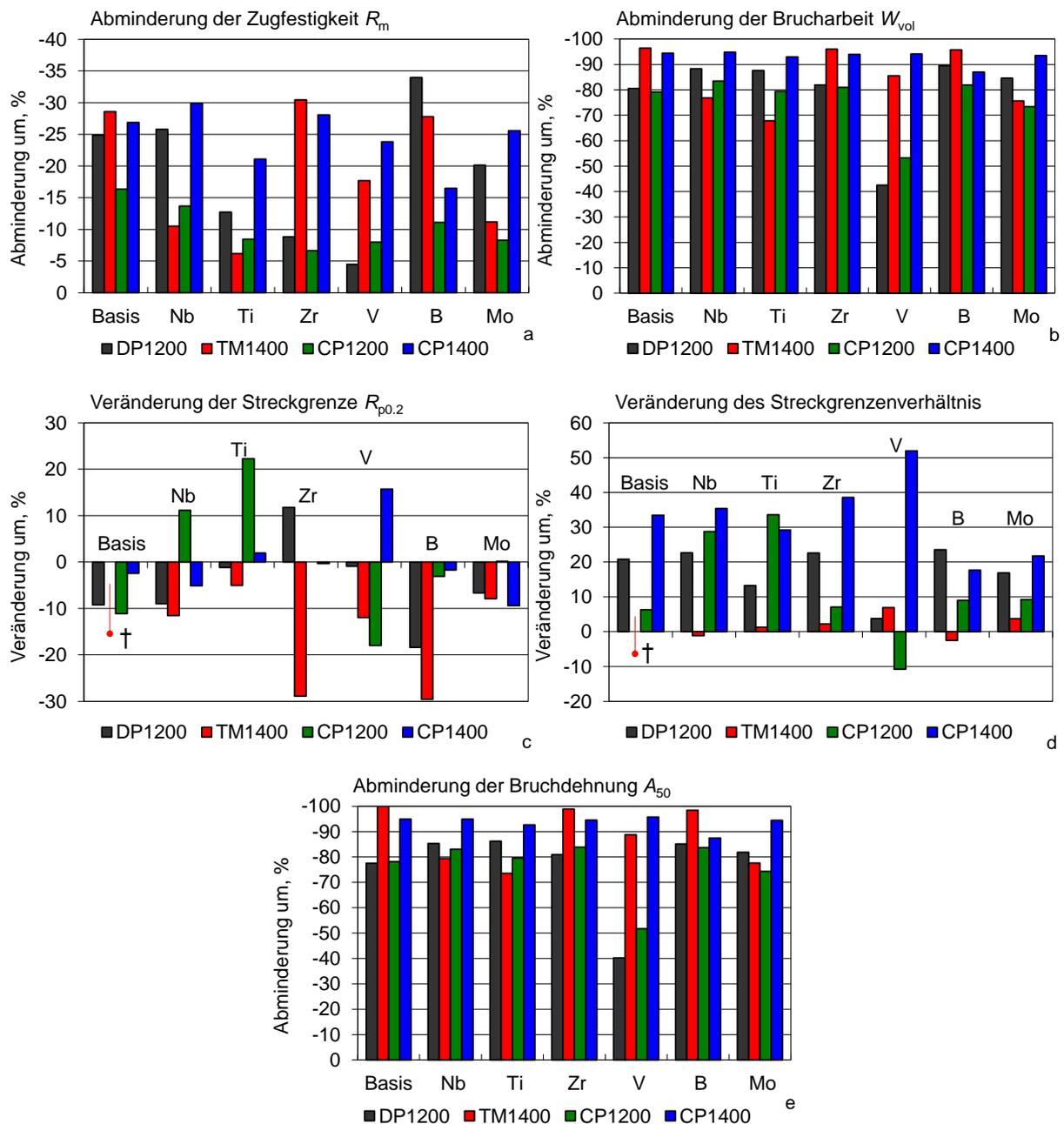


Abbildung 39: Veränderung von Zugfestigkeit, Brucharbeit, Streckgrenze, Streckgrenzenverhältnis und Bruchdehnung infolge Wasserstoffbeladung bei Langsamzugproben. † Bruch im elastischen Dehnungszustand.

4.7 Ergebnisse der Schnellzugversuche

Abbildungen 40 bis 42 zeigen die technische-Spannung-Dehnungskurven der Schnellzugversuche wasserstoffbeladener und unbeladener Proben der vier nicht mikrolegierten Stahltypen und der Stahltypen mit höchstem Mikrolegierungsgehalt. Deutlich ist zu erkennen, dass zwischen wasserstoffbeladenen und unbeladenen Proben kaum Unterschiede in den Spannung-Dehnungskurven auftreten.

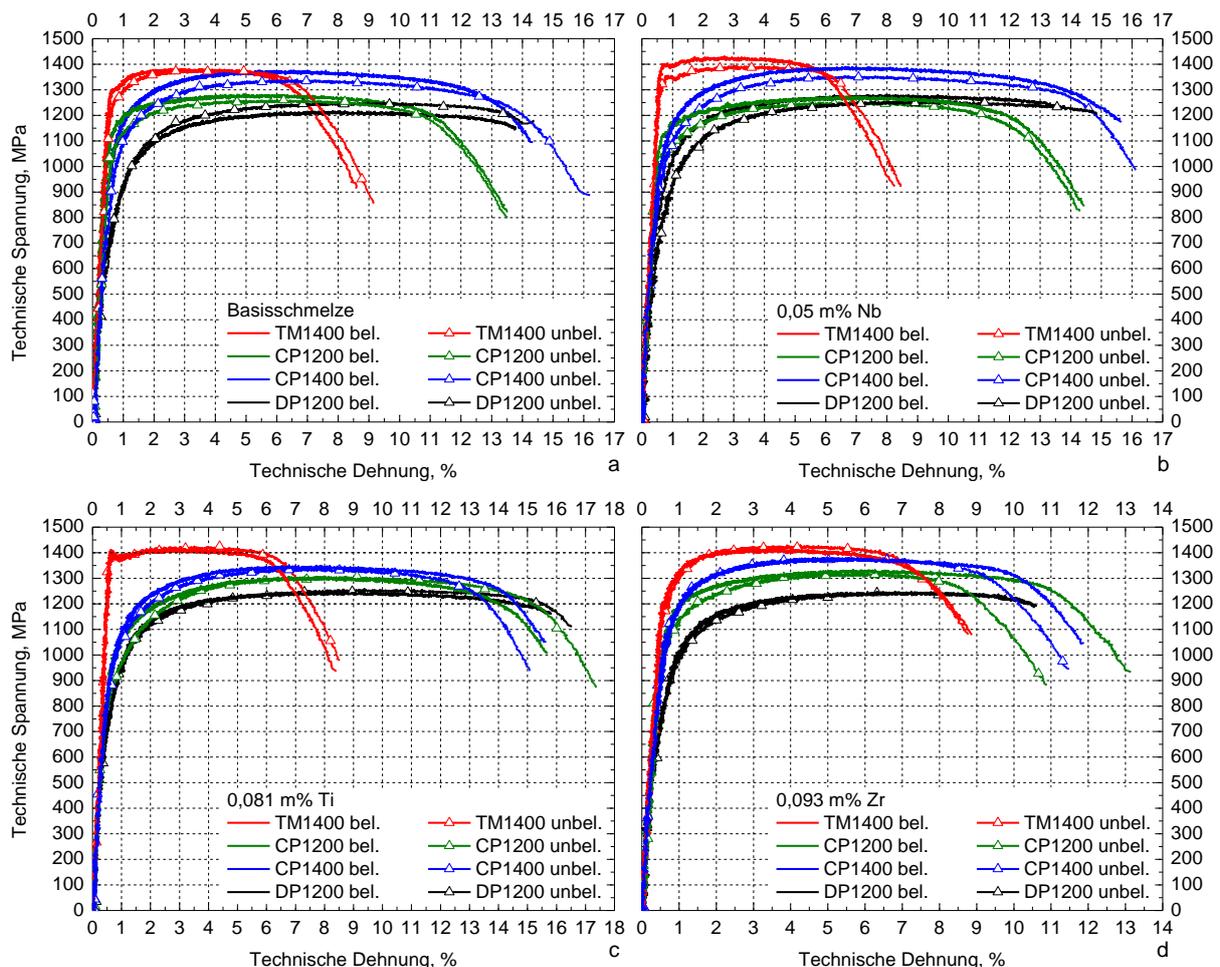


Abbildung 40: Spannung-Dehnungsdiagramme wasserstoffbeladener („bel.“) und unbeladener („unbel.“) Schnellzugproben der Stähle der Basisschmelze und der Stähle mit 0,05 m% Niob, 0,081 m% Titan bzw. 0,093 m% Zirkon.

In Abbildung 43 sind die Veränderungen der mechanischen Kennwerte infolge der Wasserstoffbeladung dargestellt. Bei der hohen Dehnrates der Schnellzugversuche kommt es, entgegen dem Verhalten bei Langsamzugversuchen, zu keiner generellen Abnahme der mechanischen Kennwerte bzw. der Duktilität durch Wasserstoff. Teilweise tritt je nach Legierung und Stahltyp bei den wasserstoffbeladenen Proben eine Zunahme der mechanischen Kennwerte

auf. So zeigt ein Vergleich der Zugfestigkeiten wasserstoffbeladener Proben (Abbildung 43 a) je nach Stahltyp und Legierung Veränderungen um maximal $\pm 5\%$. Auch die Streckgrenze, die Brucharbeit und das Streckgrenzenverhältnis sowie die Bruchdehnung nehmen bei den wasserstoffbeladenen Proben im Schnellzugversuch zu oder ab.

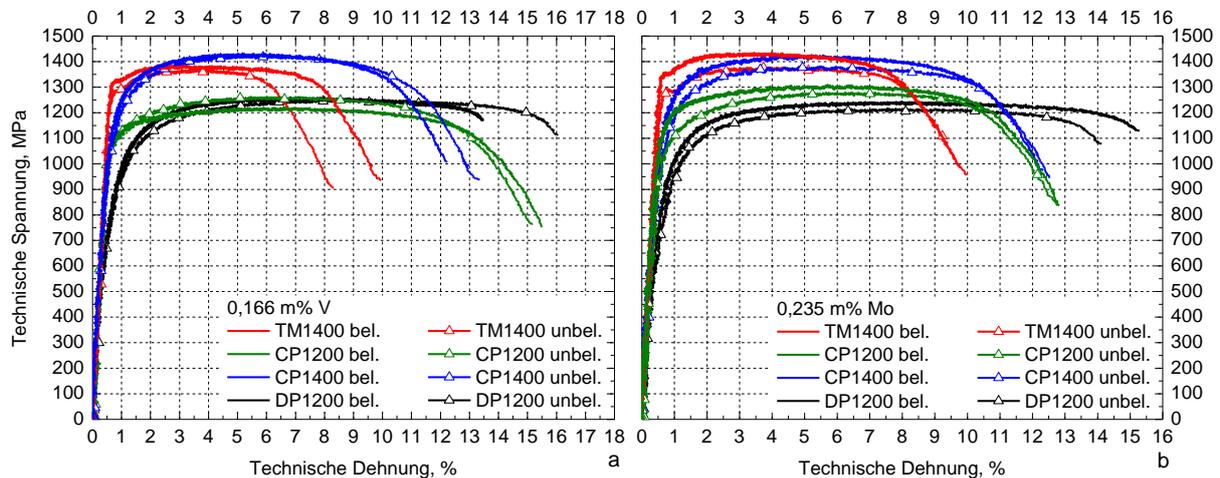


Abbildung 41: Spannung-Dehnungsdiagramme wasserstoffbeladener („bel.“) und unbeladener („unbel.“) Schnellzugproben der Stähle mit 0,166 m% Vanadium bzw. 0,235 m% Molybdän.

Die maximale Veränderung der Kennwerte W_{vol} , $R_{p0.2}$, $R_{p0.2}/R_m$ und A_{20} beträgt etwa $\pm 30\%$. Durch die Wasserstoffbeladung kommt es bei keinem Stahl der verschiedenen Legierungen zu einer relevanten Abnahme der mechanischen Kennwerte bzw. der Duktilität. Entgegen den Feststellungen aus den Langsamzugversuchen scheint bei der hohen Dehnrage von 20 s^{-1} die durch die kathodischen Beladerandbedingungen (siehe Tabelle 5) eingebrachte Menge an Wasserstoff auf die mechanischen Kennwerte keinen bedeutenden Einfluss auszuüben.

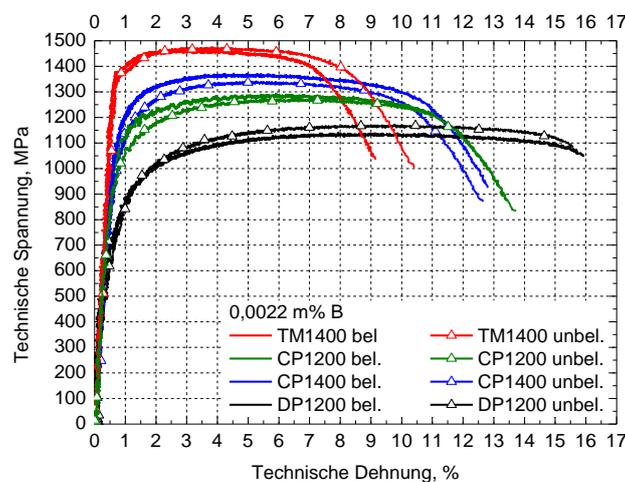


Abbildung 42: Spannung-Dehnungsdiagramme wasserstoffbeladener („bel.“) und unbeladener („unbel.“) Schnellzugproben der Stähle mit 0,0022 m% Bor.

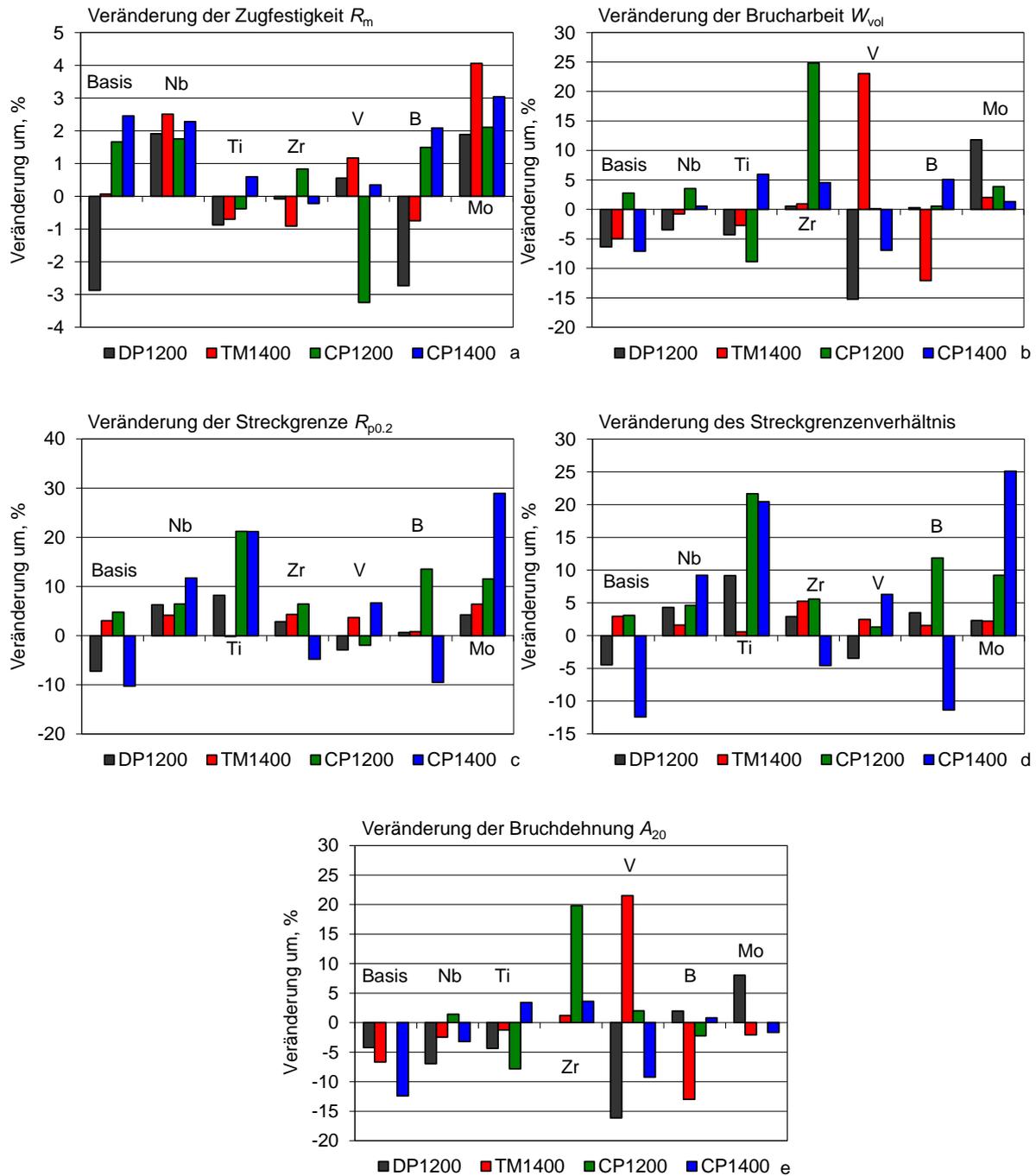


Abbildung 43: Veränderung von Zugfestigkeit, Brucharbeit, Streckgrenze, Streckgrenzenverhältnis und Bruchdehnung infolge Wasserstoffbeladung bei Schnellzugproben.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Versagen hochfester Stähle unter Wasserstoffeinfluss

5.1.1 Rissbildung und -wachstum an wasserstoffbeladenen Proben

Ein wasserstoffbedingtes Versagen zeichnet sich durch das zeitverzögerte Wachstum von Rissen und die Bildung von Rissen bei Spannungen aus, bei welchen ohne Wasserstoffeinfluss Rissbildung und Risswachstum nicht zu erwarten sind [35]. Wasserstoffbedingte Rissbildung und Risswachstum setzen eine Wasserstoffansammlung in Zonen hoher hydrostatischer Spannung voraus. Hohe Spannungen treten durch Überlagerung makro- und mikroskopischer Spannungen im Gefüge, etwa an Kerben, um Einschlüsse und Auscheidungen oder an der Rissspitze von Mikrorissen, auf. Wird eine in Bezug zur Spannung kritische Wasserstoffkonzentration in einem solchen Spannungsfeld erreicht, so bildet sich ein Riss aus oder ein Riss wird wachstumsfähig. Im Rahmen der Dekohäsionstheorie gehen sowohl Troiano [36] als auch Oriani [38] davon aus, dass die atomaren Kohäsionskräfte durch eine lokale Wasserstoffanreicherung verringert werden (siehe 2.4.3). Die kritische Wasserstoffkonzentration entspricht jener Konzentration, bei welcher die Kohäsionskräfte so stark verringert sind, dass die auftretenden Kräfte die Kohäsionskräfte überschreiten [36, 38]. Wird für die Wasserstoffschädigung der HELP-Mechanismus vorausgesetzt (siehe 2.4.2), so kommt es beim Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration zu Versetzungsbewegungen und -interaktionen, Porenbildung und Hohlraumzusammenschluss [45-47, 56, 150-152]. Wie rasch die in Bezug auf die auftretenden Spannungen kritische Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung bzw.

zum Risswachstum erreicht wird und wie schnell ein wasserstoffbedingtes Risswachstum verläuft, hängt nach Troiano [36], Yokobori et al. [153] und Dadfarnia et al. [154] u. a. vom Diffusionskoeffizienten ab. Die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten lässt sich anhand des zweiten Fickschen Gesetzes erkennen. Diesem zufolge ist die Konzentrationsänderung u. a. abhängig vom Gradienten der hydrostatischen Spannung, dem Konzentrationsgradienten sowie vom Diffusionskoeffizienten (siehe (18)).

Große Konzentrationsgradienten, Gradienten der hydrostatischen Spannung, Diffusionskoeffizienten und Wasserstoffgrundgehalte ermöglichen ein rasches Erreichen der kritischen Konzentration in Zonen hoher Spannung und verringern damit die Zeit, bis ein Riss gebildet bzw. wachstumsfähig wird (Inkubationszeit). Yokobori et al. [153], Dadfarnia et al. [154], Sofronis und McMeeking [155] und Krom et al. [156] berechneten die Konzentrationsänderung an der Risspitze mit numerischer Simulation auf der Basis des zweiten Fickschen Gesetzes. Die höchste Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff stellt sich im Punkt größter hydrostatischer Spannung (Punkt p_{\max} in Abbildung 44 a) ein [153, 155, 156]. Die numerischen Simulationen von Yokobori et al. [153] und Dadfarnia et al. [154] bestätigen, dass mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten die Zeit, bis eine kritische Konzentration am Punkt höchster hydrostatischer Spannung erreicht wird, abnimmt (Abbildung 44 b).

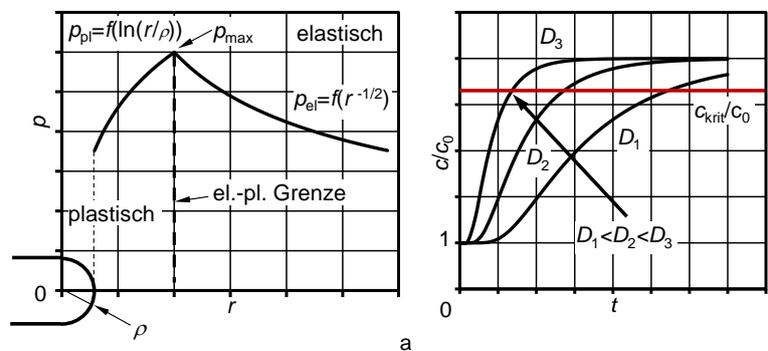


Abbildung 44: a) Verlauf der hydrostatischen Spannung in der elasto-plastischen Zone einer Risspitze; angelehnt an [153, S. 410]. ρ ist der Rissspitzenradius, r der Abstand von der Risspitze. b) zeitlicher Verlauf des Konzentrationsverhältnisses c/c_0 am Punkt maximaler hydrostatischer Spannung in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D ; angelehnt an [153].

Ergebnisse fraktographischer Untersuchungen bestätigen, dass ein wasserstoffbedingtes Versagen sowohl durch Rissbildung in Spannungsfeldern im Gefüge als auch durch das Wachstum von Rissen erfolgt. Bruchflächen von unbelasteten Langsamzugproben zeigen bei den untersuchten Stählen Scherbrüche; duktile Bruchmerkmale, wie Wabenbildung, sind über die gesamte Bruchfläche zu erkennen (Abbildung 51 a). Bei wasserstoffbeladenen Langsamzugproben ändert sich das Bruchbild deutlich: Sie weisen spröd erscheinende Bruchflächen auf,

welche senkrecht zur Probenlängsachse liegen (im Weiteren als Normalbruchflächen bezeichnet), die von den Probenschmalseiten in Richtung der Probenmitte wachsen (Abbildung 45 a und b). Diese Normalbruchflächen finden sich bei unbeladenen Langsamzugproben nicht. Der Kern der wasserstoffbeladenen Langsamzugproben bleibt jedoch duktil.

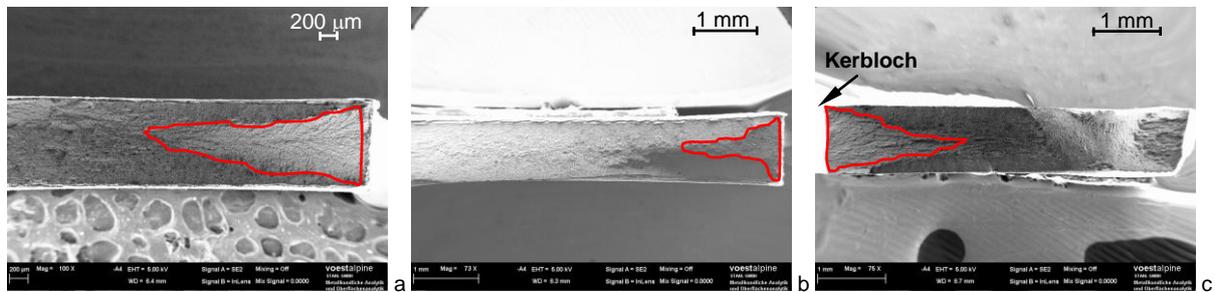


Abbildung 45: Von Kante ausgehende Normalbruchflächen (innerhalb roter Kontur) an wasserstoffbeladenen Langsamzugproben: **a)** Stahl DP1200 mit 0,081 m% Titan, **b)** Stahl CP1200 mit 0,081 m% Titan. **c)** Vom Kerbloch ausgehende Normalbruchfläche an wasserstoffbeladener Lochzugprobe Stahl CP1200 mit 0,081 m% Titan.

Auch Moli-Sanchez et al. [75] sowie Depover et al. [157] fanden an 0,7 mm bis 1,1 mm dicken wasserstoffbeladenen Flachzugproben an den Randbereichen der Zugproben spröde und im Kern duktile Bruchflächen. Ähnliches stellten Nakamoto et al. [131] an wasserstoffbeladenen Rundzugproben mit 5 mm Durchmesser fest; im Kern der Probe zeigte sich ein duktiler und im Randbereich ein spröder Bruch. Gleiche Bruchoberflächen wie wasserstoffbeladene Langsamzugproben zeigen auch wasserstoffbeladene Lochzugproben: Spröd wirkende Normalbruchflächen wachsen von der Stanzkante des Kerblochs aus (Abbildung 45 c).

Rissfortschrittsbetrachtungen während der Langsamzugversuche wasserstoffbeladener Proben zeigten, dass das Risswachstum häufig an der erodierten Kante der Langsamzugprobe beginnt und der Riss in Richtung Probenkern wächst. Vermutlich reichert sich während des Zugversuchs Wasserstoff in Spannungsfeldern von Defekten bzw. Mikrorissen der Kante an; diese Mikrorisse werden dadurch bereits bei geringen Spannungen bzw. Dehnungen zu wachstumsfähigen Rissen und bilden die von den Kanten ausgehenden Normalbruchflächen. Teilweise werden mehrere Mikrorisse der Kante zu wachstumsfähigen Rissen, sodass sich neben dem Hauptriss auch Sekundärrisse auf Proben finden (siehe Abbildung 46 a Detail X). Die Bildung von Normalbruchflächen an Lochzugproben, ausgehend vom Kerbloch, kann ebenfalls durch die Anreicherung von Wasserstoff im Verzerrungsfeld von Mikrorissen der Stanzkante nach der Lastaufprägung erklärt werden. Unter Belastung wirken im Bereich des Kerblochs die größten makroskopischen Zugspannungen. An der Stanzkante der Kerbe liegen Mikrorisse vor; durch die makroskopischen Kerbspannungen, überlagert mit den mikroskopi-

schen Spannungen im Verzerrungsfeld der Rissspitze, kommt es zur Wasserstoffanreicherung an der Rissspitze.

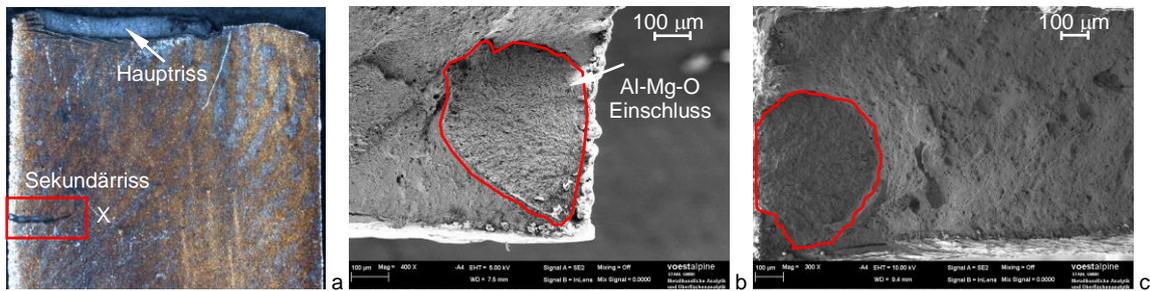


Abbildung 46: a) Haupt- und Sekundärriss an wasserstoffbeladener Langsamzugprobe Stahl TM1400 mit 0,05 m% Niob. Oberflächennahe Sprödbruchinseln (innerhalb roter Kontur) an wasserstoffbeladenen Langsamzugproben: b) Stahl TM1400 mit 0,081 m% Titan, c) Stahl CP1200 mit 0,0022 m% Bor.

Neben der Bildung von Normalbruchflächen durch wasserstoffbedingt gewachsene Mikrorisse von Kanten finden sich auf den Bruchflächen von Langsamzugproben und Lochzugproben zusätzliche Rissinitiierungsstellen: An wasserstoffbeladenen Proben bilden sich Normalbruchflächen auch als polygonale Inseln im oberflächennahen Bereich aus (Abbildung 46 b und c sowie Abbildung 47).

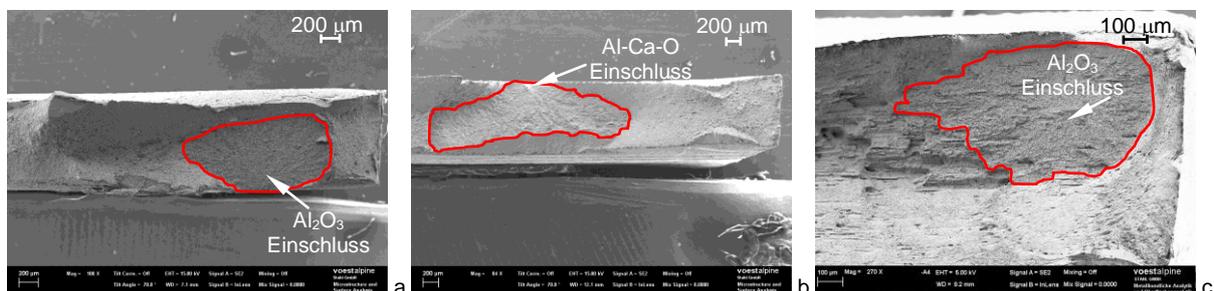


Abbildung 47: Oberflächennahe Sprödbruchinseln (innerhalb roter Kontur) an wasserstoffbeladenen Lochzugproben: a) Stahl CP1200 nicht mikrolegiert, b) Stahl TM1400 nicht mikrolegiert, c) Stahl TM1400 mit 0,081 m% Titan.

Im Randbereich und im Zentrum dieser spröden Inseln befinden sich Einschlüsse bzw. Ausscheidungen. Sojka et al. [70], Lee et al. [74] und Bruzzoni et al. [81] fanden ähnliche inselförmige Bruchzonen rund um Einschlüsse und Ausscheidungen in wasserstoffbeladenen hochfesten Stählen. Diese inselförmigen Sprödbruchbereiche treten nur bei wasserstoffbeladenen Proben auf und sind ein Zeichen wasserstoffinduzierter Rissbildung. Durch die Kerbwirkung der Einschlüsse und der Ausscheidungen entstehen unter makroskopischen Spannungen um die Inhomogenitäten Spannungsfelder, wodurch spannungsgetrieben in Richtung der Einschlüsse bzw. der Ausscheidungen eine Wasserstoffdiffusion auftritt. Nach dem Über-

schreiten einer kritischen Kombination aus Spannung und Wasserstoffkonzentration bildet sich um die Inhomogenität ein Riss aus; daher sind inselförmige Spröbruchzonen bevorzugte Rissinitiierungsstellen [75, 158]. Der Riss wächst wasserstoffinduziert weiter, um die Inhomogenität herum entstehen charakteristische Bruchmerkmale (siehe 5.1.2). Erreicht der Riss eine kritische Größe, so verläuft der Restbruch duktil und um die Spröbruchzone bilden sich duktile Bereiche aus (dieser Vorgang wird auf Seite 102 bzw. mit Abbildung 49 erläutert).

Die Wasserstoffbeladung der Lochzug- und Langsamzugproben erfolgte symmetrisch zur Probenachse (bezogen auf die Probendicke). Für symmetrische Oberflächenkonzentrationen c_0 kann das Wasserstoffkonzentrationsprofil in der Probe als Funktion der Zeit t nach Crank [41] folgendermaßen ermittelt werden:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4d_p^2}\right) \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2d_p}. \quad (99)$$

In (99) sind d_p die halbe Probendicke ($d_p = 1/2$ mm), x der Abstand von der Probenmitte und c die Konzentration an der Stelle x . Die Lösung von (99) mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur von $D = 10^{-6}$ cm²/s (vgl. Tabellen 10 bis 13) zeigt, dass sich bei den gewählten Wasserstoffbeladezeiten (10 min bzw. 30 min) kein homogenes Wasserstoffkonzentrationsprofil über die Blechdicke ergibt und die Wasserstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich höher als im kernnahen Bereich ist (Abbildung 48).

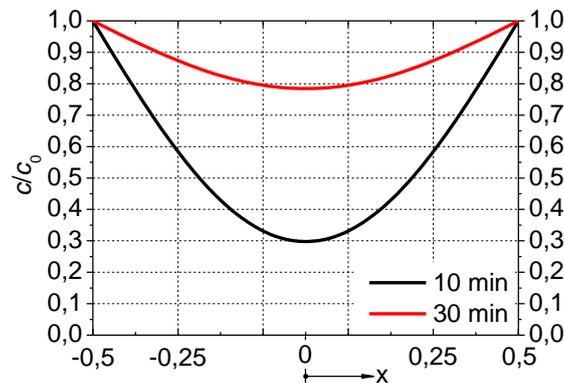


Abbildung 48: Konzentrationsprofil in den 1 mm dicken Proben nach 10 min und 30 min Wasserstoffbeladezeit.

Aufgrund der höheren Konzentration nahe der Oberfläche kann während der Probenbelastung dort in kürzerer Zeit um die Einschlüsse und Ausscheidungen herum eine kritische Konzentration zur Rissbildung erreicht werden als im kernnahen Bereich, sodass sich die inselförmigen Rissinitiierungsstellen vorwiegend oberflächennah ausbilden.

Auf den Bruchflächen wasserstoffbeladener Lochzug- und Langsamzugproben finden sich neben spröden Zonen auch duktile Bereiche. Troiano [36] geht von einem diskontinuier-

lichen Risswachstum aus und erklärt dies folgendermaßen: Liegt ein Mikroriss vor, so reichert sich im Bereich der elasto-plastisch verzerrten Rissspitze Wasserstoff an (Abbildung 49 Bereich 1). Wird an der Rissspitze eine in Bezug zum auftretenden Spannungszustand kritische Konzentration erreicht, beginnt der Riss zu wachsen. Der Riss verlängert sich, durchwächst die Wasserstoffanreicherungszone und stoppt im Gebiet verminderter Wasserstoffanreicherung (Abbildung 49 Bereich 2). Die elasto-plastische Zone positioniert sich neu und Wasserstoff diffundiert in das Verzerrungsfeld, um dort wieder anzureichern und seine schädigende Wirkung fortzusetzen – der Riss wächst schrittweise [36]. Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit hängt davon ab, wie rasch Wasserstoff in das neu positionierte Verzerrungsfeld der Rissspitze nachdiffundieren kann und ist damit u. a. vom Diffusionskoeffizienten abhängig [36, 153, 154]. Erreicht der Riss eine bestimmte Größe bzw. verringert sich der Restquerschnitt auf ein kritisches Maß, so nimmt die Risswachstumsgeschwindigkeit markant zu. Der Wasserstoff kann aufgrund zu langsamer Diffusion mit der Rissspitze nicht mehr mitwandern. Das restliche Risswachstum verläuft daher ohne Wasserstoffeinfluss und es kommt zum duktilen Versagen der Restbruchfläche.

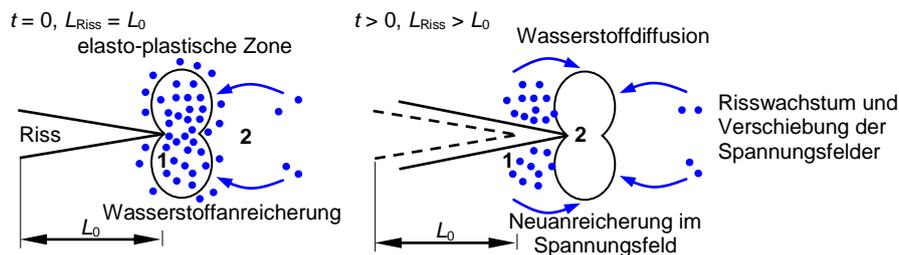


Abbildung 49: Diskontinuierliches Risswachstum und Wasserstoffdiffusion; in Anlehnung an [36].

5.1.2 Charakteristische Merkmale von Spröbruchflächen wasserstoffbeladener Proben

Wasserstoff führt, wie in 5.1.1 gezeigt, zur Veränderung des Bruchbildes. Ausgehend von Kanten, Einschlüssen und Ausscheidungen bilden sich spröde Bereiche aus. Diese spröde erscheinenden Normalbruchflächen weisen vier charakteristische Merkmale auf: Auf allen Normalbruchflächen finden sich im REM facettenartige Glattbruchflächen, Aufklaffungen, Stufen zwischen und auf Glattbruchflächen, sowie Ausziehungen auf Glattbruchflächen. Nachfolgend werden mit einem Literaturvergleich mögliche Erklärungen für die Ausbildung dieser festgestellten Merkmale aufgezeigt:

Glattbruchflächen: In den Abbildungen 50, 51 b und 52 sind facettenartige Glattbruchflächen im Sprödbereich von Langsam- und Lochzugproben dargestellt (Pfeile W). Hirth [62], Lee et al. [74] und Takeda und McMahon [159] führen facettenartige Glattbruchflächen wasserstoffbeladener Gefüge auf „*glide plane decohesion*“ (Gleitebenendekohäsion) zurück. Glattbruchflächen ergeben sich bei Gleitebenendekohäsion durch die wasserstoffbedingte Abnahme der Kohäsionskräfte in den Gleitebenen.

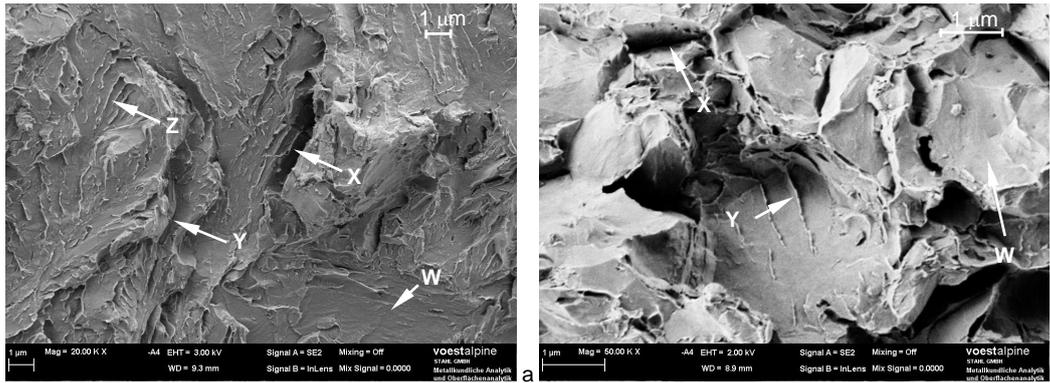


Abbildung 50: Normalbruchflächen von wasserstoffbeladenen Langsamzugproben: **a)** Stahl CP1200 mit 0,0022 m% Bor, **b)** Stahl TM1400 mit 0,081 m% Titan.

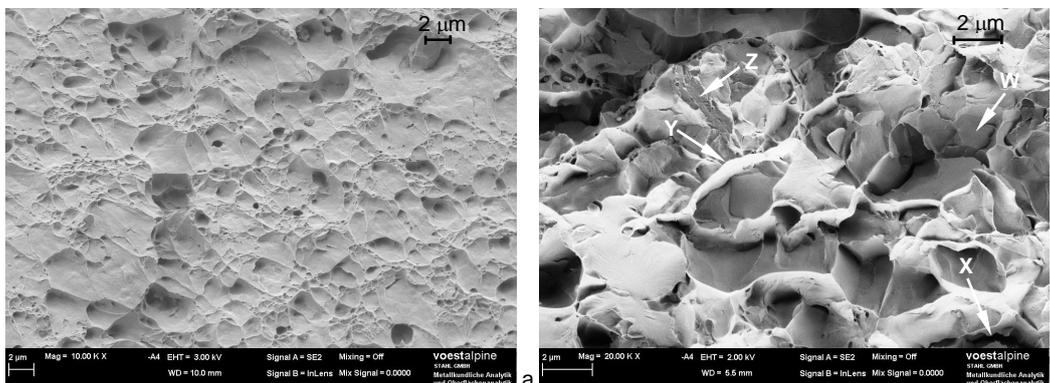


Abbildung 51: **a)** Duktile Bruchfläche einer unbeladenen Langsamzugprobe Stahl CP1200 mit 0,081 m% Titan. **b)** Normalbruchfläche einer wasserstoffbeladenen Langsamzugprobe Stahl DP1200 mit 0,081 m% Titan.

Wasserstoff erleichtert die Bewegung von Versetzungen; Sofronis und Birnbaum [45] und Chateau et al. [50] konnten auf der Basis der elastischen Theorie nachweisen, dass die Interaktionskräfte zwischen Stufenversetzungen durch Wasserstoff verringert werden. Matsui et al. [48] vermuten die Abnahme der Peierls-Spannung als Ursache für die erleichterte Versetzungsbewegung (siehe 2.4.2). Das Quergleiten von Schraubenversetzungen wird durch Wasserstoff jedoch behindert; damit ist eine Makroverformung erschwert, eine Versetzungsbewegung in den Gleitebenen aber möglich [62, 74, 159]. Dass das Quergleiten von Schraubenversetzungen behindert ist, bestätigten Wen et al. [160] mit *ab initio*-Berechnungen an Nickel.

Wasserstoff erhöht die Aktivierungsenergie für das Quergleiten von Schraubenversetzungen. Ferreira et al. [161] konnten das erschwerte Quergleiten von gemischten Versetzungen unter Wasserstoffeinfluss mit TEM-Untersuchungen an Aluminium nachweisen. Sie fanden heraus, dass beim Quergleiten gemischter Versetzungen der Längenanteil der Schraubenversetzung zu- und der Längenanteil der Stufenversetzung abnimmt. Wasserstoff behindert dabei die Zunahme des Schraubenversetzungsanteils und erschwert dadurch das Quergleiten [161]. Die erleichterte Versetzungsbewegung im krz Eisengitter erfolgt sowohl in $\{1\ 1\ 0\}$ Ebenen [62, 74, 159, 162, 163] als auch in $\{1\ 1\ 2\}$ Ebenen [162].

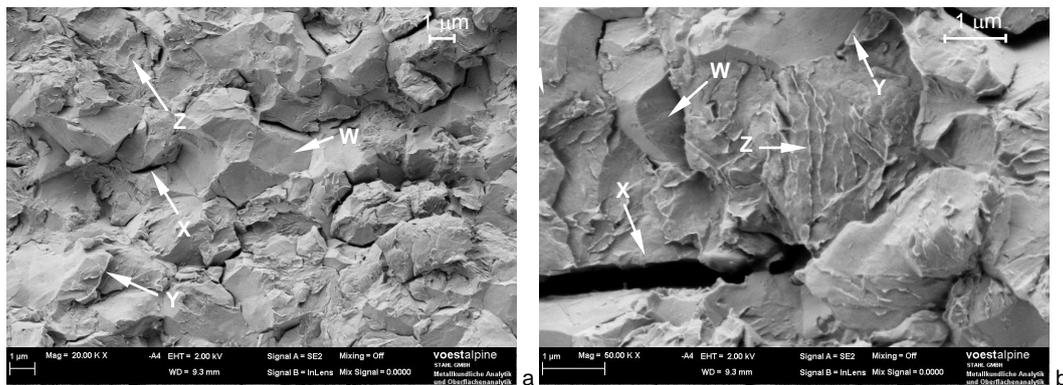


Abbildung 52: a) und b) Normalbruchflächen um Einschluss in wasserstoffbeladener Lochzugprobe Stahl TM1400 mit 0,081 m% Titan.

An Phasengrenzen, Karbiden, Latten- bzw. Blockgrenzen im Martensit, Ausscheidungen, Korngrenzen u. dgl. – allgemein an Hindernissen der Versetzungsbewegung – kommt es zu Versetzungsaufstauungen. Stufenversetzungen schleppen im Versetzungskern und in ihrem Verzerrungsfeld bei ihrer Bewegung Wasserstoff mit [51]. Durch den Wasserstofftransport mit den Versetzungen kommt es zu einer lokalen Wasserstoffanreicherung unterhalb der Gleitebenen im Bereich der aufgestauten Stufenversetzungen. Durch die steigende Wasserstoffkonzentration nehmen die Kohäsionskräfte ab (Dekohäsionstheorie), was die Ausbildung eines Risses in den $\{1\ 1\ 0\}$ und $\{1\ 1\ 2\}$ Ebenen bei geringen Spannungen erleichtert; siehe Abbildung 53 [62, 74, 159].

Eine weitere Erklärung für die festgestellten Glattbruchflächen wasserstoffbeladener Proben liefern Neeraj et al. [152]. Entgegen dem oben beschriebenen Gleitebenen-dekohäsionsmechanismus gehen Neeraj et al. [152] nicht davon aus, dass Risse entlang von Vorzugsebenen verlaufen. Sie fanden an Glattbruchflächen Grübchen mit einer Größe von wenigen Nanometern und vermuten, dass das Risswachstum unter Wasserstoffeinfluss durch das Zusammenschließen von Mikroporen erfolgt (Neeraj et al. [152, S. 5169]: „*nano-void coale-*

science mechanism“). Makroskopisch wirken Bruchflächen zwar glatt, mikroskopisch sind Waben durch zusammengewachsene Hohlräume erkennbar. Dieser Mechanismus basiert nicht auf einem Kohäsionsverlust infolge Wasserstoffanreicherung, sondern baut auf der HELP-Theorie, also auf erleichterten Versetzungsbewegungen und der Abnahme der Interaktionskräfte zwischen Versetzungen durch Wasserstoff auf. Wird eine kritische Wasserstoffkonzentration in Spannungsfeldern (bspw. an Mikrorissen) überschritten, so kommt es durch den HELP-Mechanismus bei den auftretenden Spannungen zu Versetzungsbewegungen und Interaktionen zwischen den Versetzungen. Diese Versetzungsinteraktionen führen zur Bildung und zum Wachstum von Hohlräumen. Wird eine kritische Hohlraumdichte erreicht, so schließen sich die Hohlräume zusammen und ein Riss entsteht oder wächst [152].

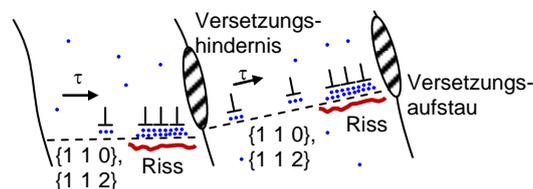


Abbildung 53: „Glide plane decohesion“ (Gleitebenenendekohäsion), Versetzungen wandern in $\{1\ 1\ 0\}$ und $\{1\ 1\ 2\}$ Ebenen und treffen auf Hindernisse. Die Wasserstoffanreicherung führt zur Abnahme der Kohäsionskräfte in der Gleitebene und zur Rissbildung; in Anlehnung an [159, S. 1266].

Aufklaffungen: Ein weiteres festgestelltes Bruchmerkmal bei wasserstoffbeladenen Proben sind trans- und interkristalline Aufklaffungen im Sprödbereich (Pfeile X in den Abbildungen 50, 51 b und 52). Eine mögliche Erklärung dafür könnte eine Kombination aus HELP- und Dekohäsionsmechanismus nach dem Modell von Novak et al. [164] liefern. Die Autoren untersuchten die wasserstoffinduzierte Rissbildung an Stählen mit angelassenem martensitischem Gefüge. Eine Rissbildung fand vorwiegend an Karbiden statt, welche an ehemaligen Austenitkorngrenzen vorlagen. Die Rissbildung wird folgendermaßen erklärt [164]: die Phasengrenze der Karbide fungiert als Wasserstofffalle und weist eine bestimmte Konzentration an Wasserstoff auf. Durch den HELP-Mechanismus kommt es bereits bei geringen Spannungen zur Bewegung von Versetzungen und aufgrund der Abnahme der Interaktionskräfte zwischen den Versetzungen zu einem dichten Aufstau von Versetzungen an Hindernissen der Versetzungsbewegung, d. h. auch an Karbiden. Die Versetzungen schleppen Wasserstoff mit sich, und durch den Aufstau an den Karbiden kommt es zu einer zusätzlichen Anreicherung der Phasengrenze mit Wasserstoff. Dies führt entsprechend der Dekohäsionstheorie zu einer weiteren Abnahme der Kohäsion, sodass sich entlang der Karbide Risse ausbilden (Novak et al. [164, S. 219]: „(...) *dislocation pile-up induced decohesion*“) [164]. Das obige Modell

könnte auch die Aufklaffungen im Bruchbild erklären: Die Wasserstoffverteilung im Gefüge ist nicht homogen, und die Bindungsenthalpie von Wasserstofffallen beeinflusst die Konzentrationsverteilung [164]. Nach Oriani [98, 164] hängt der Fallenbesetzungsgrad im Gleichgewichtszustand zwischen gelöstem und in Fallen gebundenem Wasserstoff von der Bindungsenthalpie der Falle ΔH_t ab:

$$\frac{\Theta_t}{1-\Theta_t} = \frac{\Theta_L}{1-\Theta_L} \exp\left(\frac{-\Delta H_t}{RT}\right). \quad (100)$$

Der Besetzungsgrad und damit die Konzentration ($c_t = \Theta_t N_t$) nehmen mit höher werdender Bindungsenthalpie zu. Hindernisse der Versetzungsbewegung, wie Phasengrenzen, Korngrenzen, ehemalige Austenitkorngrenzen, Block- und Lattengrenzen u. dgl. weisen höhere Bindungsenthalpien und daher größere Wasserstoffkonzentrationen als interstitielle Gitterplätze auf [164]. Diese Wasserstoffanreicherungen führen dazu, dass die Kohäsion entsprechend dem Dekohäsionsmechanismus in diesen Wasserstofffallen abnimmt [164-167]. Kommt es durch Spannungen zu Versetzungsbewegungen, so transportieren Versetzungen Wasserstoff in Richtung der Hindernisse der Versetzungsbewegung [51, 164], wo bereits durch Fallenwirkung eine höhere Wasserstoffkonzentration als an interstitiellen Plätzen vorliegt und die Kohäsion geschwächt ist. An Hindernissen kommt es mit zunehmender Dichte aufgestauter Versetzungen neben einer Wasserstoffanreicherung unter der Gleitebene der Stufenversetzungen (Gleitebenen Dekohäsion) zu einer zusätzlichen Konzentrationserhöhung an den Hindernissen selbst, was die Kohäsionskräfte weiter verringert (siehe Abbildung 54).

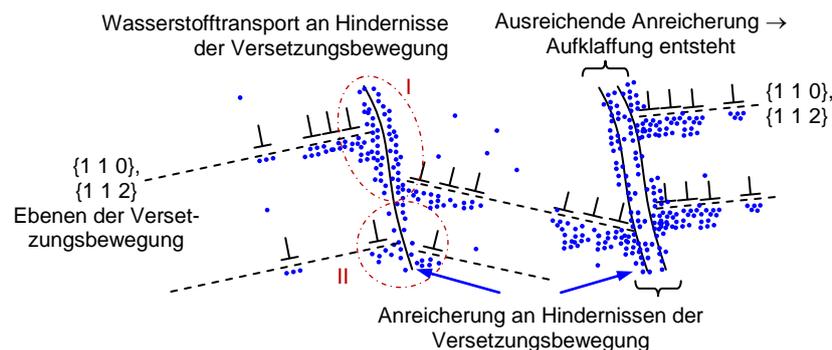


Abbildung 54: Bildung von Aufklaffungen an Hindernissen der Versetzungsbewegung; in Anlehnung an [159, S. 1266 und 164, S. 212].

Sobald durch den versetzungsbedingten Transport genug Wasserstoff an einem Hindernis (Korngrenzen, Block- und Lattengrenzen, Phasengrenzen von Ausscheidungen/Einschlüssen/Restaustenit, ehemalige Austenitkorngrenzen, u. dgl.) vorliegt und die Kohäsion ausreichend vermindert ist, kommt es zur Bildung einer Auftrennung bzw. eines Risses [164].

Stufenförmige Übergänge: Die Pfeile Y in den Abbildungen 50, 51 b und 52 zeigen ein weiteres charakteristisches Merkmal wasserstoffinduzierter Spröbruchflächen: Stufenförmige Übergänge zwischen und auf Glattbruchflächen. Die Stufen auf Glattbruchflächen sind in Abbildung 50 b deutlich zu sehen, Stufen zwischen Glattbruchflächen in den Abbildungen 51 b und 52 a. Auch auf nicht wasserstoffinduzierten Spröbruchflächen finden sich oftmals Stufen, sogenannte Spaltstufen (Flussmuster, *river pattern*). Diese Stufen werden durch das Überschreiten eines Risses von Korngrenzen mit geringem Orientierungsunterschied oder durch das Zusammenlaufen mehrerer Risse erklärt. Spaltstufen entstehen auch durch das Schneiden von Schraubenversetzungen mit Spaltebenen (Spaltebenen im krz Eisengitter sind niedrig indizierte Ebenen wie die $\{1\ 0\ 0\}$ Ebenen). Durch geschnittene Schraubenversetzungen gebildete Stufen können sich zu größeren Stufen vereinigen [168]. Das Zusammenlaufen von Rissen und Überschreiten von Korngrenzen könnte die Stufenbildung auf wasserstoffinduzierten Bruchflächen erklären. Wird zur Erklärung der vorgefundenen Glattbruchflächen die Gleitebenenendekohäsion herangezogen, so findet das Risswachstum hauptsächlich in $\{1\ 1\ 0\}$ und $\{1\ 1\ 2\}$ Ebenen statt. Schneiden diese Risswachstumsebenen Schraubenversetzungen, so können Stufen auf Glattbruchflächen entstehen (Abbildung 55).

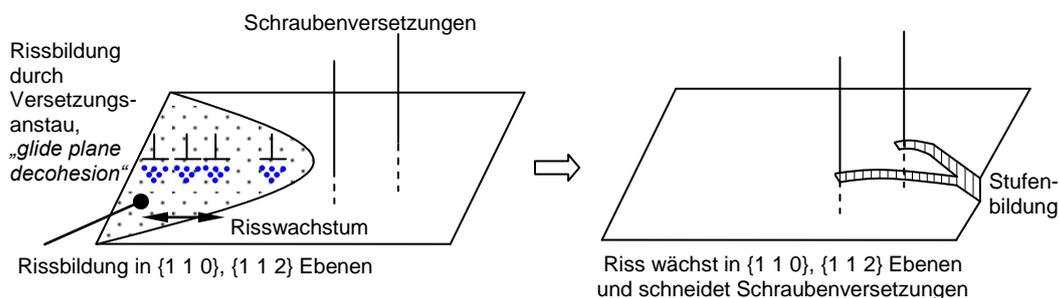


Abbildung 55: Bildung von Stufen durch Rissbildung infolge der Gleitebenenendekohäsion und Schnitt des Risses mit Schraubenversetzungen; in Anlehnung an [168, S. 85].

Auch könnten die Stufen zwischen und auf Glattbruchflächen, ähnlich wie Aufklaffungen, durch Kohäsionsverlust infolge Wasserstoffanreicherung an Hindernissen der Versetzungsbewegung gebildet werden. Die Versetzungen transportieren Wasserstoff an Korngrenzen, Block- und Lattengrenzen, Phasengrenzen, ehemalige Austenitkorngrenzen usw., an welchen durch deren Fallenwirkung schon eine höhere Konzentration an Wasserstoff vorliegt und die Kohäsion geschwächt ist. Wird eine kritische Wasserstoffkonzentration bzw. Abnahme der Kohäsion erreicht, so wächst der Riss entlang des Hindernisses der Versetzungsbewegung. Sobald der Kohäsionsverlust im Korn größer wird als am Hindernis der Versetzungsbewegung (bspw. durch eine inhomogene Wasserstoffanreicherung im Korn und an Hindernissen

infolge eines stark lokalisierten Versetzungsaufstaus, vgl. Bereich I und II in Abbildung 54), wächst der Riss im Korn weiter.

Wasserstofftransport mit Versetzungen ist nur möglich, wenn die Versetzungen ein hydrostatisches Zugspannungsfeld ($p_\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3 > 0$) aufweisen, in welchem sich Wasserstoff anreichern kann. Da bei Stufenversetzungen ein hydrostatisches Zugspannungsfeld unter ihrer Gleitebene vorliegt, können sie Wasserstoff transportieren. Anders ist dies für Schraubenversetzungen: Diese weisen bei einem isotropen Werkstoff in ihrem Spannungsfeld nur Schubspannungen und kein hydrostatisches Zugspannungsfeld ($p_\sigma = 0$) auf, sodass sich kein Wasserstoff um Schraubenversetzungen anreichern kann [50, 60, 169, 170]. Bei anisotropem elastischem Verhalten, welches jeder reale Kristall aufweist, kann der Spannungstensor von Schraubenversetzungen Zugnormalspannungsterme enthalten und es kann ein hydrostatisches Zugspannungsfeld vorliegen [60, 169, 170]. In anisotropen Kristallen kann sich Wasserstoff daher um Schraubenversetzungen anlagern und transportiert werden. Auf die Bedeutung des Wasserstofftransports mit Schraubenversetzungen für die Dekohäsion durch Wasserstoffanreicherung an Hindernissen der Versetzungsbewegung wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Ausziehungen: Ein weiteres Merkmal wasserstoffinduzierter Sprödbruchflächen sind parallele Ausziehungen auf Glattbruchflächen, wie mit den Pfeilen Z in den Abbildungen 50, 51 b und 52 markiert. Auch auf nicht wasserstoffinduzierten Spaltbruchflächen sind solche Ausziehungen auffindbar; als Ursache werden Dreh- und Kippgrenzen im Korn vermutet. Durch diese Dreh- und Kippgrenzen verändert sich die Lage der Spaltbruchebenen im Korn, die Rissebene ändert daher im Korn ihre räumliche Lage. Im REM ist dies durch spitz wirkende, facettenartige Rissflächen zu erkennen [168]. Wird für die wasserstoffinduzierten Sprödbruchflächen wiederum von der Gleitebenendekohäsion als Rissbildungsmechanismus ausgegangen, so führen Dreh- und Kippgrenzen im Korn dazu, dass die $\{1\ 1\ 0\}$ und $\{1\ 1\ 2\}$ Risswachstumsebenen innerhalb eines Kornes ihre Lage ändern, was die festgestellten Ausziehungen bzw. Facetten erklären könnte.

Martin et al. [151] bieten ein weiteres Erklärungsmodell für die festgestellten facettenartigen Ausziehungen auf der Basis von rein duktilem Versagen an. Die Autoren untersuchten parallele Ausziehungen an wasserstoffbeladenen Stählen und stellten fest, dass die Flanken der Ausziehungen entlang von Gleitbändern verlaufen. Martin et al. [151] gehen, wie auch Neeraj et al. [152], davon aus, dass das wasserstoffbedingte Risswachstum durch die Bildung und Vereinigung von Mikroporen erfolgt. Dazu wird vermutet, dass Schnittstellen von Gleitbändern Initiierungsstellen für Mikroporen sind. Mikroporen entstehen an und entlang der

Kreuzungen von Gleitbändern (Abbildung 56 a); sie wachsen durch Versetzungsprozesse entlang der Gleitbänder (Abbildung 56 b) und schließen sich zusammen (Abbildung 56 c) [151]. Verbleibende Materialverbindungen zwischen den Poren („Steg“ in Abbildung 56 c) werden anschließend durch wirkende mechanische Spannungen getrennt und ergeben die Ausziehungen. Versetzungsinteraktionen werden entsprechend dem HELP-Mechanismus erleichtert, womit die Initiierung und das Wachstum von Poren bei geringen Spannungen erfolgen [151]. Lokale Dehnungszustände und eine Wasserstoffanreicherung führen an Kreuzungen von Gleitbändern zur Bildung von Poren [151].

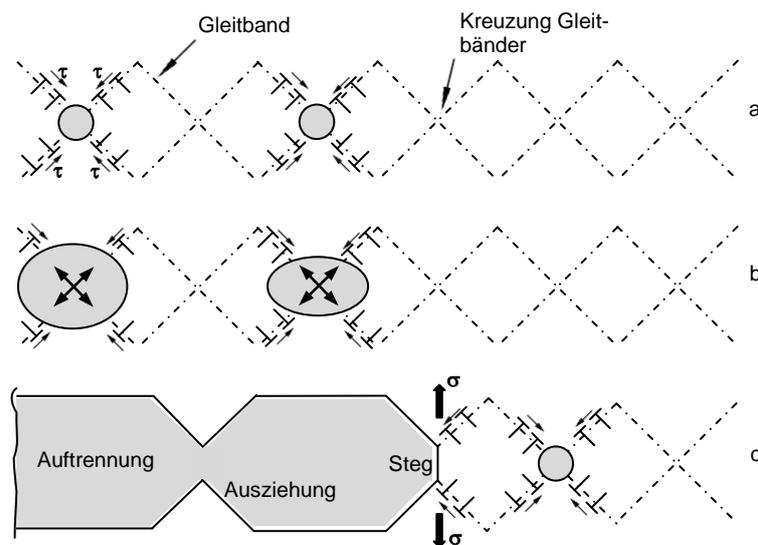


Abbildung 56: Bildung von Ausziehungen durch Wasserstoff; in Anlehnung an [151, S. 1605]. An Kreuzungen von Gleitbändern kommt es zur Bildung von Poren (a), diese wachsen entlang der Gleitbänder (b) und schließen sich zusammen. Materialverbindungen zwischen den Poren bilden die Ausziehungen (c).

Die in den Abbildungen 50, 51 b und 52 dargestellten Merkmale von Spröbruchflächen wasserstoffbeladener Proben können durch verschiedene Mechanismen erklärt werden. Zusammenfassend zeigt ein Vergleich der oben beschriebenen Modelle, dass sowohl der HELP- und der Dekohäsionsmechanismus als auch deren Kombination für spezifische Bruchmerkmale herangezogen werden können. Keines der Modelle schließt eine erleichterte Versetzungsbewegung oder Kohäsionsverlust durch Wasserstoff aus. Vermutlich ist eine Kombination beider Mechanismen, also eine erleichterte Versetzungsbewegung und Dekohäsion durch Wasserstoffanreicherung aufgrund von Fallenwirkung und versetzungsbewegungsbedingtem Wasserstofftransport, für die wasserstoffinduzierte Rissbildung und das Risswachstum relevant.

5.1.3 Einfluss der Dehnrates auf die wasserstoffbedingte Veränderung mechanischer Kennwerte

Im Gegensatz zu den Langsamzugversuchen zeigen die Schnellzugversuche (vgl. 4.6 und 4.7) keine Verringerung der Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Brucharbeit infolge der Wasserstoffbeladung. Bei hoher Dehnrates scheint der Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen Kennwerte gering zu sein. Die Spannung-Dehnungskurven wasserstoffbeladener Schnellzugproben folgen den Kurven unbeladener Proben, geringe Unterschiede treten nur bei einigen Proben bei der Bruchdehnung und Streckgrenze auf. Diese marginalen, trendlosen Abweichungen entstehen vermutlich aufgrund der Messungenauigkeit und sind ein Problem statistischer Natur. Veränderungen der Streckgrenze ergeben sich aus der Messungenauigkeit bei hoher Dehnrates da der elastische Dehnungsbereich aufgrund des Einschwingens der Probe schwer vom plastischen Dehnungsbereich abgrenzbar ist. Die Ursache für die geringfügigen Unterschiede in der Bruchdehnung ist vermutlich die geringe Menge an Proben, denn je Beladezustand, Stahltyp und Legierung wurde nur eine Probe geprüft.

Die Bruchflächen von wasserstoffbeladenen Schnellzugproben weisen keine charakteristischen, wasserstoffinduzierten Bruchmerkmale auf. Wasserstoffbeladene Schnellzugproben zeigen, so wie auch unbeladene Proben, über den gesamten Bruchquerschnitt duktiles Verhalten mit deutlicher Wabenbildung (siehe Abbildung 57).

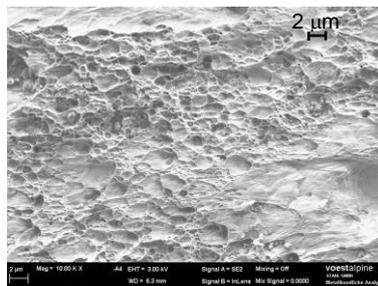


Abbildung 57: Bruchfläche einer wasserstoffbeladenen Schnellzugprobe Stahl TM1400 mit 0,081 m% Titan.

Spröd wirkende Normalbruchflächen, ausgehend von Kanten oder um Einschlüsse und Ausscheidungen herum, sind nicht zu finden. Glattbruchflächen, Ausziehungen auf Glattbruchflächen, Aufklaffungen und Stufen fehlen bei wasserstoffbeladenen Schnellzugproben.

Die in 5.1.2 vorgestellten Erklärungen für die charakteristischen Wasserstoffbruchmerkmale basieren auf Interaktionen zwischen Wasserstoff und Versetzungen. Nachfolgend wird gezeigt, dass selbst bei den hohen Dehnrates der Schnellzugversuche Wasserstoffatmosphären mit Stufenversetzungen mitwandern können, sodass der HELP-Mechanismus und

Schädigungsmodelle basierend auf versetzungsbedingtem Wasserstofftransport möglich sind. Dies kann mit den Überlegungen von Tien et al. [51] bewiesen werden. Die kritische Versetzungsgeschwindigkeit $v_{D(\text{crit})}$, welche ein Mitbewegen von Wasserstoffatmosphären mit Versetzungen gerade noch ermöglicht, kann mit der Bindungsenthalpie der Versetzung für Wasserstoff abgeschätzt werden. Die Bewegungsgeschwindigkeit v_{Φ} einer Wasserstoffatmosphäre ist proportional zur treibenden Kraft F_{Φ} [51]

$$v_{\Phi} = \mu_{\Phi} F_{\Phi}. \quad (101)$$

In (101) ist μ_{Φ} die Mobilität der Wasserstoffatmosphäre; diese ist zufolge der Nernst-Einstein-Beziehung proportional zum Diffusionskoeffizienten D_L , $\mu_{\Phi} = D_L/RT$. Die treibende Kraft F_{Φ} für Wasserstoffatmosphären um Versetzungen ergibt sich mit dem Gradienten der Bindungsenthalpie ΔH_{dis} in Bewegungsrichtung der Versetzung, $F_{\Phi} = d(\Delta H_{\text{dis}(x)})/dx$. Tien et al. [51] gehen näherungsweise davon aus, dass die Interaktionsweite zwischen dem Versetzungskern und den Wasserstoffatomen maximal $30|\mathbf{b}|$ beträgt und die Bindungsenthalpie gleichmäßig vom Kern bis zu dieser Interaktionsweite auf null abnimmt. Damit ergibt sich ein konstanter Gradient der Bindungsenthalpie bzw. beträgt die treibende Kraft $F_{\Phi} = |\Delta H_{\text{dis}}|/30|\mathbf{b}|$. Für $v_{D(\text{crit})}$, bei welcher durch die Mobilität der Wasserstoffatmosphäre und durch die treibende Kraft infolge der Fallenwirkung der Versetzung ein Mitwandern der Wasserstoffatmosphäre mit der Versetzung noch möglich ist, ergibt sich [51]

$$v_{D(\text{crit})} = \frac{D_L}{RT} \frac{|\Delta H_{\text{dis}}|}{30|\mathbf{b}|}. \quad (102)$$

Überschreitet die Versetzungsgeschwindigkeit $v_{D(\text{crit})}$, so reißt sich die Versetzung von der Atmosphäre los und die Wasserstoffatmosphäre kann der Versetzungsbewegung nicht mehr folgen. Bei 27 °C beträgt nach Riecke und Bohnenkamp [104] $D_L = 9,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; die Bindungsenthalpie $|\Delta H_{\text{dis}}|$ einer Versetzung beträgt nach Choo und Lee [171] 19,2 kJ/mol. Mit einem Burgersvektor von 0,25 nm ergibt sich eine kritische Versetzungsgeschwindigkeit von $v_{D(\text{crit})} = 997 \text{ cm/s}$. Die Versetzungsgeschwindigkeit v_D einer Stufenversetzung kann in Abhängigkeit von der Dehnrage $d\varepsilon/dt$ im Zugversuch näherungsweise über die Orowan-Beziehung

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = m_S |\mathbf{b}| \rho_{\text{mobil}} v_D \quad (103)$$

abgeschätzt werden [21]. m_S ist der Schmid-Faktor und gibt das Verhältnis zwischen der wirkenden Schubspannung im Gleitsystem und der Normalspannung in der Zugprobe an. Bei einem Betrag des Burgersvektors von 0,25 nm, einer Versetzungsdichte ρ_{mobil} von 10^8 1/cm^2 ,

einem Schmid-Faktor von $\frac{1}{2}$ und einer Dehnrates von 20 s^{-1} ergibt sich eine Versetzungsgeschwindigkeit von $v_D = 16 \text{ cm/s}$. Bei den durchgeführten Schnellzugversuchen ist die Versetzungsgeschwindigkeit deutlich geringer als die kritische Versetzungsgeschwindigkeit ($v_D \ll v_{D(\text{crit})}$); demnach können Wasserstoffatmosphären der Versetzungsbewegung bei der hohen Dehnrates folgen.

Warum aber trotz möglicher Interaktionen zwischen Versetzungen und Wasserstoff bei den durchgeführten Schnellzugversuchen die in 5.1.2 angeführten Mechanismen nicht zum Abfall mechanischer Kennwerte führen, kann folgendermaßen erklärt werden: Infolge der Wasserstoffbeladung stellt sich in der Probe ein Konzentrationsprofil entsprechend Abbildung 48 ein. Im oberflächennahen Bereich und damit an Mikrorisspitzen liegt die höchste Wasserstoffkonzentration vor. Auch an Hindernissen der Versetzungsbewegung, welche als Wasserstofffallen wirken, liegt eine bestimmte Konzentration vor. Mit zunehmender Dehnung entstehen um Mikrokerben im Gefüge (Ausscheidungen u. dgl.) und um Risspitzen Spannungsfelder. Die durch den Diffusionskoeffizienten begrenzte spannungsgetriebene Diffusion dürfte aber viel zu langsam sein, um in den rasch zunehmenden Spannungsfeldern¹ relevante Änderungen im bestehenden Konzentrationsprofil hervorzurufen (Abbildung 58 a). Die sich infolge der Wasserstoffbeladung einstellende Konzentration reicht vermutlich nicht aus, um durch den HELP Mechanismus erleichtertes plastisches Versagen hervorzurufen.

Selbst bei der hohen Dehnrates der Schnellzugversuche transportieren Versetzungen Wasserstoff an Hindernisse der Versetzungsbewegung, in welchen durch deren Fallenwirkung bereits höhere Konzentrationen als in interstitiellen Plätzen vorliegen. Die Bindungsenthalpie für Wasserstoffatome und damit die Wasserstoffkonzentration im Verzerrungsfeld von Versetzungen hängt vom Verzerrungszustand ab [45, 172]

$$c_{\text{dis}(\mathbf{r})} = \frac{c_\infty}{\frac{c_\infty}{N_L} + \left(1 - \frac{c_\infty}{N_L}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{dis}(\mathbf{r})}}{RT}\right)}. \quad (104)$$

In (104) ist c_∞ die Konzentration außerhalb des Verzerrungsfeldes der Versetzung und \mathbf{r} der Vektor zwischen dem Versetzungskern und einem Punkt im Verzerrungsfeld. Die Gesamtmenge an Wasserstoff n_{dis} , welche eine Versetzung mitschleppt, ergibt sich durch Integration über das Volumen des Einzugsbereichs für Wasserstoff V_{dis} der Versetzung [172]

¹ Bspw. wird beim nicht mikrolegierten Stahl DP1200 im Schnellzugversuch die Bruchspannung von 1150 MPa (siehe Abbildung 40 a) bzw. die Bruchdehnung von 14 % in 7 ms erreicht. Im elastischen Bereich der Spannung-Dehnungskurve beträgt $d\sigma/dt = E \cdot d\varepsilon/dt \approx 4 \text{ TPa/s}$.

$$n_{\text{dis}} = \int_{V_{\text{dis}}} c_{\text{dis}}(\mathbf{r}) dV. \quad (105)$$

Durch die im Vergleich zur Spannungszunahme $d\sigma/dt$ langsame Konzentrationserhöhung dc_{∞}/dt in Spannungsfeldern sind die Wasserstoffkonzentration (104) und die Menge an Wasserstoff, welche Versetzungen mitschleppen (105), bei Schnellzugversuchen gering. Vermutlich reicht die geringe Menge an Wasserstoff, welche Versetzungen zusätzlich an Hindernisse der Versetzungsbewegung transportieren, nicht aus, um durch Dekohäsion Schädigung hervorzurufen – die Wasserstoffkonzentration ist in den Spannungsfeldern zu gering, um die in 5.1.2 vorgestellten Schädigungsmechanismen wirksam werden zu lassen. Nur bei ausreichender Zeit, die jedoch bei den durchgeführten Schnellzugversuchen fehlt, kann sich in den Spannungsfeldern genug Wasserstoff interstitiell, in Fallen (in Hindernissen der Versetzungsbewegung) und Versetzungen ansammeln, um eine erleichterte Rissbildung bzw. ein Risswachstum bei niedrigen Nennspannungen einzuleiten (Abbildung 58 b).

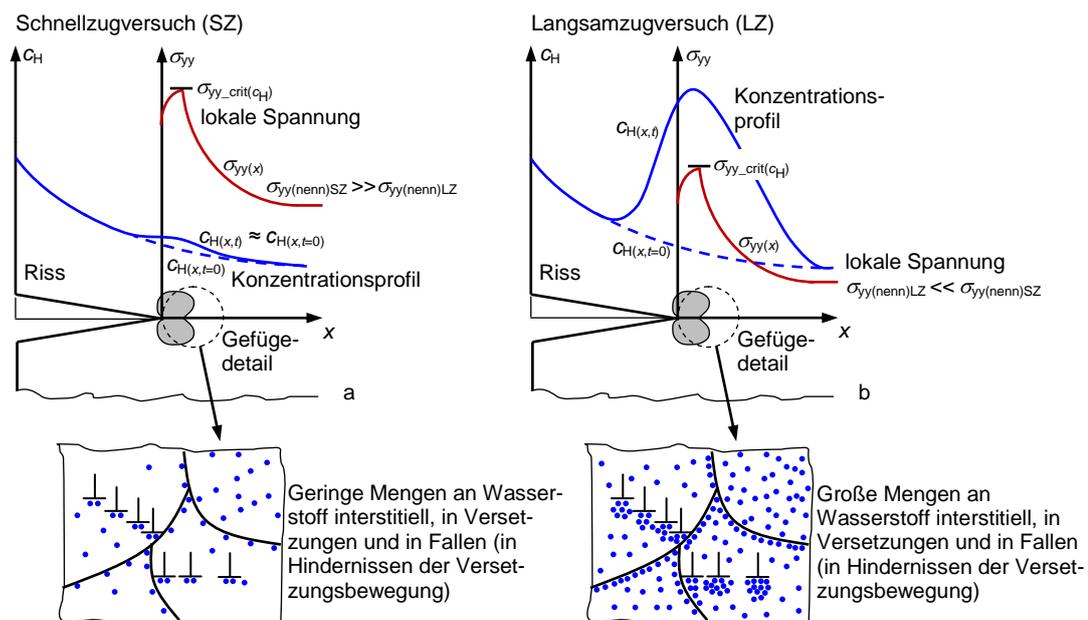


Abbildung 58: Spannungen, Konzentrationsprofil und Wasserstoff im Gefüge bei Schnell- und Langsamzugversuchen, unmittelbar bevor der Riss zu wachsen beginnt (die von der Wasserstoffkonzentration abhängige kritische Spannung $\sigma_{yy_crit}(c_H)$ für das Risswachstum ist erreicht).

Insofern darf aus den Schnellzugversuchen nicht allgemein abgeleitet werden, dass hohe Dehnraten niemals zu einem Abfall mechanischer Kennwerte führen. Bei Bauteilen, welche längere Zeit unter mechanischen Spannungen im Betrieb stehen und Wasserstoff enthalten bzw. aufnehmen, kann es durch Diffusion zur Anreicherung in Spannungsfeldern im Gefüge bzw. an den Risspitzen kommen. Liegt in Spannungsfeldern bereits eine ausreichend hohe

Konzentration interstitiell, in Fallen und an Versetzungen vor, so können auch Ereignisse mit hoher Belastungsgeschwindigkeit zur Rissbildung oder zum unerwarteten Risswachstum führen.

5.2 Versprödungsneigung der vier untersuchten Stahltypen

5.2.1 Korrelation der Versprödungsneigung mit dem Diffusionskoeffizienten

Aus den IHE- und HEE-Versuchen (Lochzugproben siehe 4.4, Bügelproben siehe 4.5) geht hervor, dass die vier untersuchten Stahltypen eine unterschiedliche Versprödungsneigung aufweisen. Die Versprödungsneigung aus Lochzugversuchen der vier nicht mikrolegierten Stähle in Abhängigkeit der Festigkeit ist in Abbildung 59 dargestellt. In der Festigkeitsklasse 1200 MPa und 1400 MPa scheint nahezu bei allen bzgl. IHE und HEE untersuchten Legierungen jeweils der Komplexphasenstahl tendenziell weniger versprödungsanfällig zu sein als der Dualphasenstahl bzw. der Stahl TM1400 mit dem Gefüge aus angelassenem Martensit. Diese gefügeabhängige Versprödungsneigung korreliert mit den Erkenntnissen von Thiessen et al. [71], siehe 2.7.

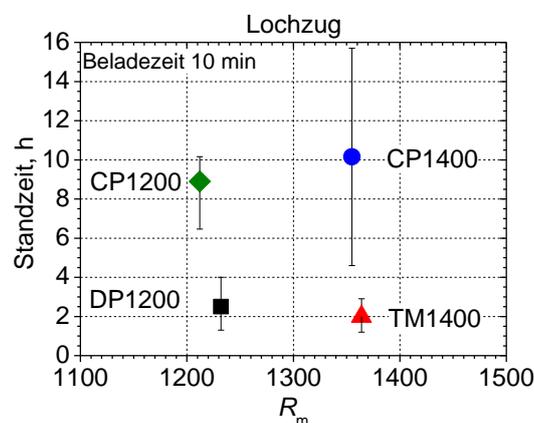


Abbildung 59: Standzeiten im Lochzugversuch der vier nicht mikrolegierten Stähle in Abhängigkeit von R_m .

Auf die Versprödungsneigung der Stähle wirken mehrere Faktoren ein. So stellten etwa Troiano [36] und auch Duprez et al. [173] mit Standzeitversuchen fest, dass mit zunehmender Prüflast die Zeit bis zum Bruch wasserstoffbeladener gekerbter Proben abnimmt. Für die Versprödungsneigung bei Lochzugversuchen könnte bei Beachtung der Prüflast und unter Missachtung anderer Einflüsse vermutet werden, dass innerhalb einer Festigkeitsklasse jener Stahltyp am versprödungsanfälligsten ist, welcher die höhere Prüflast erfährt. Bei den Loch-

zugversuchen wurde die Prüflast derart gewählt, dass die Nennspannung im Kerbquerschnitt $R_{p0.2}$ bzw. bei Proben mit $R_{p0.2}/R_m > 0,9$ 80 % von R_m entspricht. Gemäß Tabelle 7 und Tabelle 8 weisen der Dualphasenstahl die geringste und der Stahltyp TM1400 die höchste Streckgrenze bei allen Legierungen auf. In der Festigkeitsklasse 1400 MPa erfährt daher der Stahl TM1400 eine höhere Prüfspannung als der Komplexphasenstahl (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Zusammenhang zwischen den Stahltypen, der Nennspannung σ_N im Lochzugversuch und der Versprödungsneigung. [†] Mittelwerte über die Stähle der verschiedenen Legierungen aus Tabelle 7 und Tabelle 8, ^{††} Trend über die untersuchten Stähle der verschiedenen Legierungen.

Festigkeitsklasse	Stahltyp	σ_N , MPa [†]	Versprödungsneigung ^{††}
1200 MPa	DP1200	~650	DP1200 > CP1200
	CP1200	~1000	
1400 MPa	CP1400	~900	TM1400 > CP1400
	TM1400	~1100 (80 % R_m)	

Die verringerte Streckgrenze und abgeleitet davon die geringere Prüfspannung des Stahltyps CP1400 kann mit dem unterschiedlichen Gefügebau im Vergleich zum Stahltyp TM1400 erklärt werden. Das Gefüge des Komplexphasenstahls besteht zum Großteil aus Martensit und angelassenem Martensit, enthält aber im Vergleich zum Stahl TM1400 zusätzlich Bainit, Ferrit und Restaustenit. Vor allem die Phasen Ferrit und Restaustenit mit geringerer Festigkeit verringern vermutlich die Streckgrenze des Stahls CP1400 im Vergleich zum Stahl TM1400. Zwischen der verminderten Prüfspannung und der Versprödungsneigung in der Festigkeitsklasse 1400 MPa besteht eine Korrelation. Der Komplexphasenstahl mit geringerer Prüfspannung weist höhere Standzeiten bei Lochzugversuchen auf als der Stahl TM1400. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die verringerte Streckgrenze einen Einfluss auf die geringere Versprödungsneigung des Komplexphasenstahls bei Lochzugversuchen in der Festigkeitsklasse 1400 MPa hat. In der Festigkeitsklasse 1200 MPa hingegen zeigt der höher belastete Komplexphasenstahl (mit markant höherer Streckgrenze als der Dualphasenstahl) eine geringere Versprödungsneigung bei Lochzugversuchen als der Stahltyp DP1200 (siehe Tabelle 15). In der Festigkeitsklasse 1200 MPa korreliert die unterschiedliche Versprödungsneigung der Komplexphasen- und Dualphasenstähle nicht mit der Streckgrenze bzw. Prüflast. Auf die Prüflast kann die erhöhte Versprödungsneigung des Stahls DP1200 also nicht zurückgeführt werden.

Für die trotz deutlich geringerer Prüflasten markant erhöhte Versprödungsneigung des Dualphasenstahls in der Festigkeitsklasse 1200 MPa im Lochzugversuch gibt es in der Literatur eine mikromechanische Erklärung: So vermuten Hilditch et al. [69], Ronevich et al. [72], Lovicu et al. [73] sowie Loidl und Kolk [174], dass die hohe Versprödungsneigung von Dual-

phasenstählen durch die unterschiedliche Härte von Ferrit und Martensit entsteht, welche im Gefüge zu hohen Spannungs- und Dehnungskonzentrationen führt. Fischmeister und Karlsson [7] konnten mit Simulationen eines ferritisch-martensitischen Gefüges auf der Basis finiter Elemente zeigen, dass es im harten Martensit zu Spannungsspitzen und in der angrenzenden weicheren Ferritphase zu Verzerrungsspitzen kommt, welche weit größer als die mittlere Spannung bzw. Verzerrung des Gefüges sind. Die geringere Versprödungsneigung von Komplexphasenstählen ergibt sich nach Loidl und Kolk [174] durch weitere unterschiedlich harte Phasen im Gefüge, wie Bainit und angelassener Martensit, welche die Härteunterschiede und damit die Spannungs- und Verzerrungsspitzen im Gefüge verringern.

Eine ergänzende Erklärung für die gefügeabhängige Versprödungsneigung der Stähle kann über die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten für die Konzentrationsänderung in Spannungsfeldern wurde in 5.1.1 vorgestellt. Sowohl die Inkubationszeit, bis ein Riss wachstumsfähig wird, als auch die Rissfortschrittsgeschwindigkeit hängen vom Diffusionskoeffizienten ab [36, 153, 154]. Je höher D_{eff} ist, desto rascher kann Wasserstoff in Spannungsfeldern anreichern und bei diskontinuierlichem Rissfortschritt ins immer wieder neu positionierte Spannungsfeld der Rissspitze nachdiffundieren – die Inkubationszeit sinkt und die Wachstumsgeschwindigkeit steigt. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die Versprödungsneigung der Stähle innerhalb einer Festigkeitsklasse in IHE- und HEE-Versuchen mit dem Diffusionskoeffizienten korreliert. Ein Vergleich zwischen D_{eff} bei 27 °C und den IHE-Standzeiten aus Lochzugversuchen (25 °C) sowie zwischen D_{eff} bei 50 °C und den HEE-Standzeiten aus Bügelprobenversuchen (50 °C) bestätigt, dass jener Stahltyp innerhalb einer Festigkeitsklasse geringere Standzeiten in IHE- bzw. HEE-Versuchen aufweist, dessen Gefüge einen höheren Wert für D_{eff} besitzt (siehe Abbildung 60).

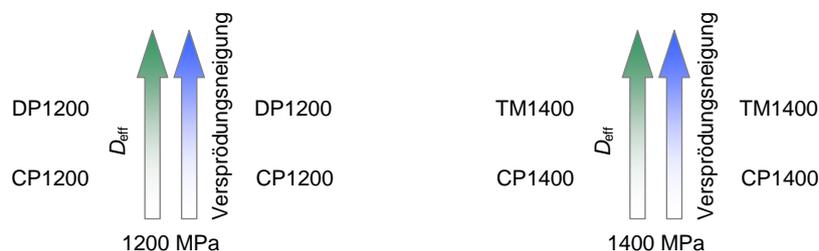


Abbildung 60: Zusammenhang zwischen D_{eff} und der Versprödungsneigung der Stahltypen in den beiden untersuchten Festigkeitsklassen im Temperaturbereich 27 °C bis 60 °C.

Die Reihung von D_{eff} innerhalb einer Festigkeitsklasse entspricht der Reihung der IHE- bzw. HEE-Anfälligkeit der Stahltypen. Für die Festigkeitsklasse 1200 MPa gilt im untersuchten

Temperaturbereich $D_{\text{eff}(\text{CP1200})} < D_{\text{eff}(\text{DP1200})}$, der Dualphasenstahl ist bei den IHE- und HEE-Versuchen auch tatsächlich versprödungsanfälliger als der Komplexphasenstahl. In der Festigkeitsklasse 1400 MPa ist im analysierten Temperaturbereich $D_{\text{eff}(\text{CP1400})} < D_{\text{eff}(\text{TM1400})}$, und in den IHE- und HEE-Versuchen ist der Stahl TM1400 auch versprödungsanfälliger als der Komplexphasenstahl. Die Komplexphasenstähle weisen in beiden Festigkeitsklassen höhere Standzeiten auf – die Wasserstoffdiffusionskoeffizienten der Gefüge der Komplexphasenstähle sind gleichzeitig auch geringer als die Diffusionskoeffizienten bei den Gefügen der Stahltypen TM1400 bzw. DP1200.

5.2.2 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Gefüge

Wie in 4.3.1 gezeigt weisen die Gefüge der vier untersuchten Stahltypen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff auf, was mitunter ein Grund für die gefügeabhängige Versprödungsneigung der Stähle ist (siehe 5.2.1). Legierungsunabhängig ist der Wasserstoffdiffusionskoeffizient beim Gefüge des Stahls TM1400 am höchsten; die ermittelten Messwerte ($11,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $19,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) stimmen gut mit den Ergebnissen von Toyoda et al. [175] und Frappart et al. [176] überein. Toyoda et al. [175] und Frappart et al. [176] ermittelten bei einem Gefüge aus angelassenem Martensit einen Wert für D_{eff} von $26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (25 °C) bzw. $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20 °C). Das Gefüge des Stahls DP1200 weist bei allen Legierungen geringere Werte für D_{eff} auf als jenes des Stahls TM1400, die Gefüge der Komplexphasenstähle haben die geringsten D_{eff} -Werte. Der Diffusionskoeffizient kann in der Folge $D_{\text{eff}(\text{TM1400})} > D_{\text{eff}(\text{DP1200})} > D_{\text{eff}(\text{CP1200/CP1400})}$ gereiht werden.

Die Wasserstoffdiffusivität wird durch reversible Fallen beeinflusst; die verschiedenen Gefügebestandteile bringen unterschiedliche reversible Fallen in die Mikrostruktur ein. Die gefügeabhängige Reihung des Diffusionskoeffizienten lässt darauf schließen, dass D_{eff} mit zunehmender Vielfalt an gefügespezifischen reversiblen Fallen sinkt. Das Gefüge des Stahls TM1400 aus angelassenem Martensit weist den einfachsten Aufbau auf. Aus Tabelle 16 ist erkennbar, dass der mögliche Wertebereich der Bindungsenthalpie verschiedener Wasserstofffallen groß ist: So können bspw. Korngrenzen, Zementit und die Substruktur des Martensits sowohl sehr geringe als auch sehr große Bindungsenthalpien aufweisen. Insofern können im angelassenen Martensit ehemalige Austenitkorngrenzen, Martensitpaket- und Lattengrenzen, Versetzungen und Zementit als reversible Fallen fungieren [66, 171, 177-179]. Für das Gefüge des Dualphasenstahls steigt die Vielfalt an reversiblen Fallen an. So wirken im Gefüge des Stahls DP1200 die gleichen reversiblen Fallen wie im angelassenen Martensit, mit Ausnahme

von Zementit, ergänzt durch Versetzungen im Ferrit, Korngrenzen im Ferrit und die Phasengrenze Martensit/Ferrit [69, 177]. Bei den Komplexphasenstählen liegt die größte Vielfalt an reversiblen Fallen im Gefüge vor. Die Wasserstoffdiffusion wird in Gefügen von Komplexphasenstählen durch die gleichen Fallen wie im Gefüge aus angelassenem Martensit und im Gefüge des Dualphasenstahls beeinflusst, ergänzt durch verschiedene Phasengrenzen, Restaustenit und die Substruktur des Bainits [179, 180]. Eine Übersicht über die verschiedenen reversiblen Fallen in den Gefügen bietet Tabelle 17.

Tabelle 16: Literaturwerte der Bindungsenthalpie verschiedener Wasserstofffallen. * Literaturstelle mit Bekanntgabe der Aktivierungsenthalpie ΔA_i der Falle. Angegebene Fallenbindungsenthalpien wurden mit $|\Delta H_i| = |\Delta A_i| - \Delta E_a$ berechnet, Gitteraktivierungsenthalpie $\Delta E_a = 7,6 \text{ kJ/mol}$ [58, 171].

Fallentyp	$ \Delta H_i $, kJ/mol	Literatur
Korngrenzen	9,5 bis 172	[58]*, [61]*, [62], [171]*, [181]*, [182]*, [183]*
Mikroporen	27,5 bis 70	[171]*, [177], [184]
Versetzungen	12 bis 49,4	[58]*, [61]*, [62], [171]*, [178], [181]*, [182]*, [183]*, [185], [186]*, [187]*
Schraubenversetzung	20 bis 30	[62], [187]*
gemischte Versetzung	58,6	[62]
H-C gelöst	3,3	[62]
H-N gelöst	>12,5	[62]
H-Ti als Substitutionsatom	18,4 bis 27,1	[58]*, [62], [188]
H-AlN	65	[62]
H-Zementit	8,4 bis >84	[62], [133]*, [189], [190]*, [191]*
Austenitkorngrenzen vor Martensitbildung	50	[178]
Martensitlattengrenzen	25 bis 80	[177], [178], [179], [185]
Martensitpaketgrenzen	62	[177]
Bainitlattengrenzen	28,1	[179]
Restaustenit	40,4 bis 47,3	[179], [180]*
(Fe,Cr,Mo) ₂ C-Ausscheidungen	11,5	[177]
VC	17,2 bis 27,3	[30], [85]*
VN	18,9	[30]
semikohärentes TiC	48,1	[61]*
inkohärentes TiC	60 bis 129,4	[58]*, [61]*, [62], [183]*
TiC	20,6 bis 58,5	[30], [63]
TiN	20,7 bis 60,5	[30], [63]
ZrC	19,9 bis 58,5	[30], [63]
ZrN	20,4 bis 56,1	[30], [63]
NbC	18,3 bis 56,0	[30], [63]
NbN	18,2 bis 54,9	[30], [63]
MoC	13,9 bis 56,5	[30], [63]
MoN	19,3 bis 56,0	[30], [63]

Neben der zunehmenden Vielfalt an reversiblen Fallen in den Gefügen von Komplexphasenstählen wurde in den Ergebnissen in 4.3.2 aufgezeigt, dass die Fallen im Gefüge der Komplexphasenstähle tendenziell eine höhere Bindungsenthalpie aufweisen als jene in den Gefügen der beiden anderen Stahlsorten. Liegen im Gefüge verschiedene Typen reversibler Fallen vor, so berechnet sich der Diffusionskoeffizient folgendermaßen [188]:

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{L}} \left[1 + \frac{1}{N_{\text{L}}} \sum_i N_{\text{teff}(i)} K_{(i)} \right]^{-1}. \quad (106)$$

In (106) sind $N_{\text{teff}(i)}$ und $K_{(i)} = \exp(-\Delta H_{t(i)}/RT)$ die Dichte und Gleichgewichtskonstante eines reversiblen Fallentyps i . Vermutlich geht bei den Komplexphasenstählen die größere Vielfalt an reversiblen Fallen im Gefüge gleichzeitig mit einem größeren Anteil an reversiblen Fallen höherer Bindungsenthalpie einher. Dies führt dazu, dass D_{eff} bei den Gefügen der Komplexphasenstähle im Vergleich zu D_{eff} beim Gefüge aus angelassenem Martensit bzw. beim Gefüge des Dualphasenstahls verringert ist, und die mittlere Enthalpie steigt, ohne dass die Fallendichte erhöht wird.

Die Vielfalt an reversiblen Fallen in Gefügen von Komplexphasenstählen könnte auch erklären, warum die mittlere Fallenthalpie beim Gefüge des nicht mikrolegierten Stahls CP1200 am größten ist (vgl. 4.3.2). Die Gefüge der Stähle bestehen aus unterschiedlichen Phasen (siehe 4.1) und die Legierungselemente beeinflussen die Anteile der Phasen im Gefüge; je nach Legierung verändert sich daher in den Gefügen der Komplexphasenstähle der Anteil an Martensit, angelassenem Martensit, Bainit, Ferrit und Restaustenit. Die Anteile der Phasen beeinflussen die Mengen von Wasserstofffallen mit unterschiedlicher Bindungsenthalpie. Vermutlich sind die Anteile verschiedener Phasen im Gefüge des nicht mikrolegierten Stahls CP1200 anders als bei den Gefügen der mikrolegierten Komplexphasenstähle CP1200; dies könnte dazu führen, dass im Gefüge des nicht mikrolegierten Stahls CP1200 mehr reversible Fallen mit höherer Bindungsenthalpie vorliegen, was die mittlere Enthalpie anhebt.

Tabelle 17: Reversible Fallen in den Gefügen der untersuchten Stahltypen.

Stahltyp	Gefügebau	Fallen
TM1400	Angelassener Martensit	Versetzungen und Substruktur Martensit, ehemalige Austenitkorgrenzen, Zementit
DP1200	Ferrit und Martensit	wie TM1400 (exkl. Fe_3C), +Versetzungen im F, +Korgrenzen im F, +Phasengrenzen M/F
CP1200 / CP1400	Martensit, angelassener Martensit, Bainit, Ferrit, Restaustenit	wie DP1200 und TM1400 +Restaustenit, +Substruktur Bainit +diverse Phasengrenzen

5.3 Einfluss des Mikrolegierens auf die Diffusion und Versprödungsneigung

5.3.1 Einfluss des Mikrolegierens auf die Wasserstoffdiffusion in den Gefügen

Grabke et al. [63] untersuchten den Einfluss von Ausscheidungen auf das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in α -Eisen in ternären Fe-Me-C- und Fe-Me-N-Legierungen. Bei 25 °C beträgt der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in reinem α -Eisen etwa $97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Je nach Ausscheidungstyp kommt es zu einer starken Verringerung des Diffusionskoeffizienten. Liegen bspw. Zirkonnitride oder Zirkonkarbide vor, so beträgt D_{eff} $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Zirkonnitride verringern den Diffusionskoeffizienten damit um das 8-Fache mehr als Zirkonkarbide. Ähnliche Wirkung ergeben die Ausscheidungen von Niob und Titan, Niob- und Titankarbide verringern D_{eff} um das 6- bzw. 8-Fache mehr als ausgeschiedene Nitride dieser Legierungselemente [63]. Für α -Eisen ist offenbar ein deutlicher Einfluss von Ausscheidungen auf D_{eff} erkennbar. Ein Vergleich der Ergebnisse von Grabke et al. [63] mit den Ergebnissen der Diffusionsmessungen der vorliegenden Arbeit lässt darauf schließen, dass in den untersuchten Gefügen der Einfluss von Ausscheidungen auf D_{eff} weitaus geringer ist. Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente Titan, Zirkon, Niob, Vanadium und Bor sowie auch Molybdän-Substitutionsatome verändern die Wasserstoffdiffusivität in den untersuchten Gefügen von AHS-Stählen kaum.

Entgegen den Feststellungen von Grabke et al. [63] führt Mikrolegieren in den untersuchten Gefügen nicht zu einer generellen Abnahme von D_{eff} ; je nach Mikrolegierungselement im Gefüge wird D_{eff} verringert oder erhöht. So ergibt sich die maximale Zunahme von D_{eff} im Vergleich zur Diffusivität in den Gefügen der nicht mikrolegierten Stähle beim Gefüge des mit Molybdän legierten Stahls CP1400 mit +42 %, die maximale Abnahme beim Gefüge des mit Vanadium legierten Stahls CP1200 mit -48 %. Zuzufolge (106) führt jede Zugabe eines zusätzlichen reversiblen Fallentyps zu bestehenden Fallen zur Abnahme von D_{eff} und zur Zunahme von N_{teff} . Ausscheidungen von Mikrolegierungselementen und Substitutionsatome können als reversible Fallen wirken (vgl. 2.5 und Tabelle 16). Eine Zunahme von D_{eff} und Abnahme von N_{teff} trotz der Fallenwirkung von Ausscheidungen und Substitutionsatomen im Gefüge kann daher nur durch die Veränderung der Anteile anderer reversibler Fallen erklärt werden. Dies weist darauf hin, dass in den Gefügen der untersuchten AHS-Stähle die mikrolegierungsbedingte Veränderung der Mengen an gefügespezifischen Fallen (wie bspw.

Korngrenzen, Substrukturen des Martensits und Bainits, Phasengrenzen usw.) wesentlich relevanter ist als das zusätzliche Einbringen reversibler Fallen durch Ausscheidungen bzw. Substitutionsatome.

Die Bedeutung gefügespezifischer reversibler Fallen für D_{eff} und N_{teff} sowie die untergeordnete Rolle von Ausscheidungen bzw. Substitutionsatomen werden nachfolgend beispielhaft am Gefüge des Stahls TM1400 dargestellt. Bei der Einstellung der Gefüge der unterschiedlich mikrolegierten Stähle lag das Hauptaugenmerk am Erreichen der Zugfestigkeit; die Streckgrenze variiert jedoch legierungsabhängig. Die Streuung der Zugfestigkeit und der Streckgrenze beim Stahltyp TM1400 beträgt im Vergleich mit allen, für die Diffusionsmessungen herangezogenen Stähle TM1400, $\Delta R_m = 50 \text{ MPa}$ bzw. $\Delta R_{p0.2} = 220 \text{ MPa}$ (siehe Tabelle 8). Die mechanischen Kennwerte des Stahls TM1400 werden u. a. durch die Größe ehemaliger Austenitkörner, Paket- und Lattengröße und durch die Ausbildung des Zementits im angelassenen Martensit beeinflusst. Je nach Mikrolegierungselement variieren diese geometrischen Größen und die Ausbildung des Zementits, was die Streuung der mechanischen Kennwerte erklärt. Gleichzeitig fungieren sowohl ehemalige Austenitkorngrenzen, Paket- und Lattengrenzen als auch Zementit als reversible Fallen. Beim Stahl TM1400 führen bestimmte Mikrolegierungselemente neben einer Veränderung der Streckgrenze auch zu einer Erhöhung der Wasserstoffdiffusivität im Gefüge. Dies weist darauf hin, dass durch das Mikrolegieren die Mengen an Fallen $N_{\text{teff}(i)}$ mit unterschiedlichen Bindungsenergien $\Delta H_{t(i)}$, welche nicht durch Ausscheidungen und Substitutionsatome gebildet werden, verändert werden. Offensichtlich hat die Modifikation der Größe ehemaliger Austenitkörner, der Substruktur des Martensits und der Zementitausbildung durch das Mikrolegieren mehr Einfluss auf D_{eff} als die Abminderung der Diffusivität durch Fallen von Ausscheidungen bzw. Substitutionsatomen.

5.3.2 Einfluss von Mikrolegierungselementen auf die Dichte an reversiblen Fallen

5.3.2.1 Hohe Fallendichte in den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle

Das zur Berechnung der Fallenparameter angewandte Modell (siehe 2.9.3) berücksichtigt neben interstitiellen Plätzen nur eine weitere reversible Fallenart. Die berechneten Fallenthalpien und Fallendichten sind daher Mittelwerte und entsprechen nicht der exakten Dichte und Enthalpie von Fallen, welche durch Ausscheidungen oder Substitutionsatome gebildet werden, sondern es sind in diesen Mittelwerten gefügespezifische Fallen enthalten. Bilden Aus-

scheidungen oder Substitutionsatome zusätzliche Fallen zu den gefügespezifischen Fallen, so steigt die mittlere Fallendichte an. Dies ist bei den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle deutlich zu erkennen. Molybdän ist das einzige Legierungselement, welches für alle Stahltypen die Dichte reversibler Fallen im Gefüge deutlich erhöht und die Enthalpie verringert.

Counts et al. [89] und Nazarov et al. [90] vermuten aufgrund von *ab initio*-Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie, dass Molybdän als Substitutionsatom im krz Eisengitter keine relevanten Wasserstofffallen induziert (siehe 2.8). Diesen Berechnungen zufolge kommt es bei verschiedenen räumlichen Anordnungen von Wasserstoff in Tetraeder- und Oktaederplätzen um das Substitutionsatom Molybdän zu keiner Bindung zwischen Molybdän und Wasserstoff. Entgegen diesen Erkenntnissen berechneten Kim et al. [79] durch Anwendung des Modells von Oriani [98] und temperaturabhängiger Diffusionskoeffizienten, dass Molybdän im α -Eisen Wasserstofffallen bildet. Da Molybdän einen größeren Atomdurchmesser als Eisen hat, bildet es im Eisengitter Verzerrungsfelder. Diese Verzerrungsfelder wirken für Wasserstoff zwar abstoßend, die chemischen Interaktionen überwiegen jedoch und binden den Wasserstoff an das Molybdänatom [79] (siehe 2.8). Nach Kim et al. [79] weisen Wasserstofffallen des Substitutionsatoms Molybdän eine Bindungsenthalpie von 11 kJ/mol auf.

Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Fallendichte in den Gefügen der mikrolegierten Stähle, bezogen auf die Fallendichte im Gefüge des jeweiligen nicht mikrolegierten Stahls. Die markant größere Fallendichte bei den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle ist deutlich zu erkennen. Aufgrund der im Vergleich zu den Stählen der anderen Legierungen stark erhöhten Fallendichte in allen Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle wird davon ausgegangen, dass entsprechend den Erkenntnissen von Kim et al. [79] Molybdän als Substitutionsatom reversible Mo-H-Fallen in großer Dichte zusätzlich ins Gefüge einbringt.

Tabelle 18: Legierungsabhängige relative Fallendichte $N_{\text{teff(mikrolegiert)}}/N_{\text{teff(nicht mikrolegiert)}}$.

Legierung	TM1400	CP1400	CP1200	DP1200
0,081 m% Ti	1	1	354	16
0,093 m% Zr	1	1	299	21
0,05 m% Nb	4	10	345	2
0,166 m% V	18	7	261	883
0,235 m% Mo	373	225	10.302	105
0,0022 m% B	2	1	514	27

Molybdän erhöht nicht nur die Fallendichte in den Gefügen, bei 27 °C ist auch der Diffusionskoeffizient größer als bei den Gefügen der nicht mikrolegierten Stähle. Entsprechend (106) gilt für die Wirkung der gefügespezifischen Fallen und der Mo-H-Fallen auf D_{eff}

$$\begin{aligned}
 D_{\text{eff(Mo)}} &= D_L \left[1 + \frac{1}{N_L} N_{\text{teff(Mo-H)}} K_{t(\text{Mo-H})} + \frac{1}{N_L} \sum_i N_{\text{teff(Gefüge, i)}} K_{t(\text{Gefüge, i})} \right]^{-1} > \\
 D_{\text{eff(n.m.)}} &= D_L \left[1 + \frac{1}{N_L} \sum_i N_{\text{teff(Gefüge, i)}} K_{t(\text{Gefüge, i})} \right]^{-1} .
 \end{aligned}
 \tag{107}$$

Aus (107) geht hervor, dass eine Zunahme der Diffusionskoeffizienten bei den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle ($D_{\text{eff(Mo)}}$) im Vergleich zu $D_{\text{eff(n.m.)}}$ bei den Gefügen der nicht mikrolegierten Stähle bei gleichzeitiger Zunahme der Fallendichte nur möglich ist, indem Molybdän die Mengen der gefügespezifischen Fallen so verändert, dass der Summenterm in (107) für $D_{\text{eff(Mo)}}$ verringert wird. Dies wird durch eine Abnahme des Anteils höherenergetischer gefügespezifischer Fallen erreicht, was sich durch die geringe Temperaturabhängigkeit von $D_{\text{eff(Mo)}}$ im Arrhenius-Graph in Abbildung 31 bzw. durch die geringere mittlere Enthalpie $|\Delta H_i|$ bestätigt. Die geringe Temperaturabhängigkeit von $D_{\text{eff(Mo)}}$ im Arrhenius-Graph lässt auch auf eine geringe Bindungsenthalpie der Mo-H-Fallen schließen. Die hohe Fallendichte in den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle und die geringe mittlere Enthalpie bei diesen Gefügen lässt vermuten, dass entsprechend den Erkenntnissen von Kim et al. [79] und entgegen den Berechnungen von Counts et al. [89] und Nazarov et al. [90] Molybdän als Substitutionsatom niederenergetische Mo-H-Fallen ins Gefüge einbaut und das Molybdän die Gefüge und damit die Mengen verschiedener gefügespezifischer Fallen so verändert, dass D_{eff} bei 27 °C erhöht und dessen Temperaturabhängigkeit verringert wird.

5.3.2.2 Hohe Fallendichte im Gefüge des mit Vanadium legierten Stahls DP1200

Ähnlich wie bei den Gefügen der mit Molybdän legierten Stähle kommt es beim Gefüge des mit Vanadium legierten Dualphasenstahls zu einer deutlichen Erhöhung der Dichte reversibler Fallen. Die Ursache für die hohe Fallendichte im Gefüge des mit Vanadium legierten Stahls DP1200 ist vermutlich eine weitaus größere Dichte feiner Ausscheidungen im Vergleich zu den anderen mikrolegierten Stählen DP1200. Während der Erstarrung der Schmelze und dem Warmwalzen werden bei allen Stählen Ausscheidungen gebildet. Bei der Abkühlung der Warmwalzstreifen verändern sich die Anzahl und die Größe der Ausscheidungen. Die Warmwalzstreifen kühlen mit einer geringen Rate von 15 K/h im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 300 °C ab, was einer Zeit von etwa 20 h entspricht (siehe Abbildung 62). Während dieser Abkühlphase kann durch die Ostwald-Reifung eine Vergrößerung der Ausscheidungen auftreten. Bei diesem Koagulationsprozess kommt es zum Auflösen feiner und zum

gleichzeitigen Wachstum grober Ausscheidungen. Die treibende Kraft dazu ist die Minimierung der Gesamtgrenzflächenenergie. Damit nimmt auch die Anzahl an Ausscheidungen ab [20, 60]. Dies geht gleichermaßen mit der Abnahme der Anzahl an Wasserstofffallen einher.

Mit der Löslichkeitsisotherme und der Steigung der stöchiometrischen Gerade einer Ausscheidung M_xC_y kann die Konzentration an im Austenit gelöstem Mikrolegierungselement $[M]_\gamma$ für eine bestimmte Temperatur ermittelt werden (siehe Abbildung 61 a) [143]. Zum Einstellen des Gefüges für den Stahl DP1200 wurde bei allen Legierungen eine Austenitisierungstemperatur von 850 °C gewählt. In Abbildung 61 b sowie in Tabelle 19 ist der theoretische Anteil an im Austenit gelöstem Mikrolegierungselement bei 850 °C unter der Annahme der vollständigen Abbindung des Mikrolegierungselements als reines Karbid für verschiedene Legierungen angegeben.

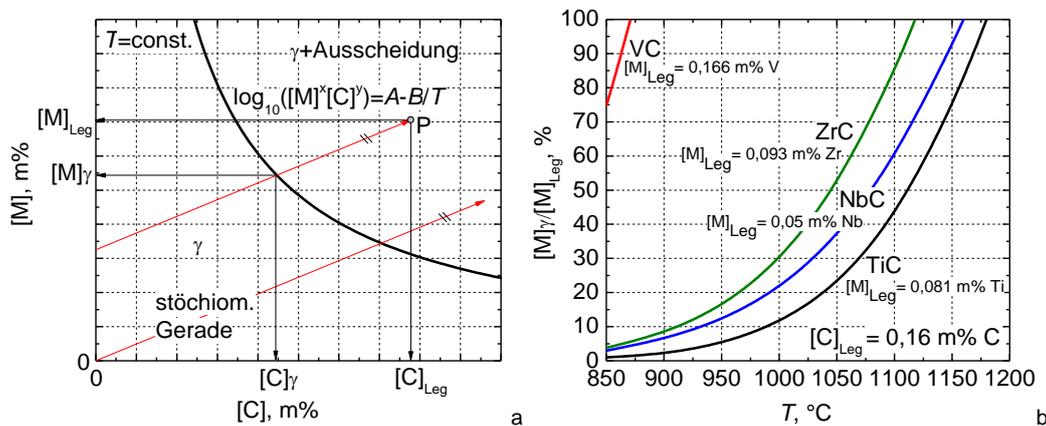


Abbildung 61: a) Ermittlung der im Austenit gelösten Menge an Legierungselement $[M]_\gamma$ aus der Löslichkeitsisotherme bei einer bestimmten Temperatur T . $[C]_{\text{Leg}}$ und $[M]_{\text{Leg}}$ Gehalt an interstitiell gelöstem Element und Mikrolegierungselement in der Legierung (Punkt P); aus [143, S. 84]. b) Verhältnis $[M]_\gamma/[M]_{\text{Leg}}$ bei der Bildung von TiC-, NbC-, ZrC- und VC-Ausscheidungen in der jeweiligen mikrolegierten Schmelze.

Für die mit Vanadium legierten Stähle ist der Anteil an im Austenit gelöstem Vanadium bei 850 °C sehr hoch. Vergrößerte Vanadiumkarbide, welche durch Ostwald-Reifung während der Abkühlung der Warmwalzstreifen entstanden sind, werden in großen Mengen während des Austenitisierens wieder in Lösung gebracht. Zum Einstellen des Gefüges für den vanadiumlegierten Stahl DP1200 wird mit einer Kühlrate von 0,5 K/s zwischen 850 °C und etwa 600 °C abgekühlt, was etwa 8 min dauert. Anschließend wird in Wasser abgeschreckt (siehe Abbildung 62). Während der Abkühlung im γ - α Zweiphasengebiet kommt es zur Ausbildung neuer, feiner Vanadiumkarbide. Aufgrund des Abschreckens bei etwa 600 °C ist nach dem Durchlaufen des γ - α Zweiphasengebietes eine Vergrößerung bzw. ein Auflösen feiner Vanadiumkarbide durch die Ostwald-Reifung unmöglich. Die neu gebildeten Vanadiumkarbide

liegen vermutlich im Gefüge feiner und in deutlich größerer Anzahl als Ausscheidungen in den Gefügen der mit Titan, Zirkon, Niob oder Bor legierten Stähle vor. Für Vanadiumkarbid wird in Tabelle 16 eine Bindungsenthalpie von 17 kJ/mol bis 27 kJ/mol angegeben, die feinen Vanadiumkarbide fungieren daher als reversible Fallen.

Wie in 4.2 aufgezeigt, sind die Gleichgewichtstemperaturen zum vollständigen Auflösen der Ausscheidungen in den mit Zirkon, Niob, Bor oder Titan legierten Stähle weit höher als für Vanadiumkarbid; Ausscheidungen dieser Stähle lösen sich beim Austenitisieren daher nur in geringen Mengen auf. So gehen bspw. Karbide in den zirkon-, niob- und titanlegierten Stählen beim Wiedererwärmen auf 850 °C kaum in Lösung, wie der geringe Anteil an im Austenit gelöstem Mikrolegierungselement in Tabelle 19 bzw. Abbildung 61 b zeigt. Beim Abkühlen zum Einstellen des Gefüges für den Stahl DP1200 können nur geringe Mengen neuer Karbide gebildet werden. In den zirkon-, niob-, bor- und titanlegierten Stählen DP1200 liegen die Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente daher nahezu unverändert in gleicher Anzahl und Größe wie nach dem Warmwalzen vor – und damit vermutlich gröber und in geringerer Anzahl als beim mit Vanadium legierten Stahl DP1200.

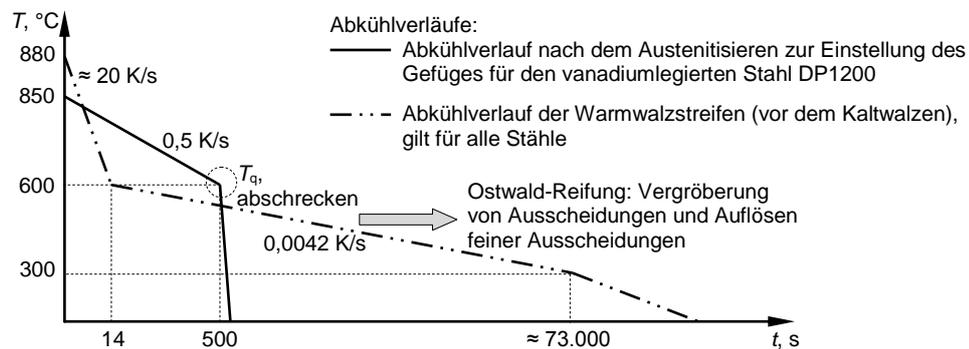


Abbildung 62: Abkühlverlauf zum Einstellen des Gefüges für den vanadiumlegierten Stahl DP1200 nach dem Austenitisieren und Abkühlverlauf der Warmwalzstreifen.

Vanadium scheint nur beim Stahl DP1200 einen markanten Einfluss auf die Dichte reversibler Fallen auszuüben. Bei den Glühzyklen für die Gefüge der Stähle TM1400, CP1200 und CP1400 wurde ebenfalls die Austenitisierungstemperatur von 850 °C verwendet; es kann daher davon ausgegangen werden, dass gleichermaßen wie beim Stahl DP1200 Vanadiumkarbide des Typs VC in Lösung gehen. Aufgrund der hohen Kühlrate bei den Glühzyklen der Stähle TM1400, CP1200 und CP1400 (bei diesen Stählen wird eine Temperatur von 300 °C innerhalb von 30 s erreicht) kommt es aber vermutlich nicht zur Wiederausscheidung von feinen Vanadiumkarbiden, sodass eine Erhöhung der Fallendichte ausbleibt.

Tabelle 19: Theoretischer Anteil an im Austenit gelöstem Mikrolegierungselement bei 850 °C unter Annahme der Abbindung des Mikrolegierungselements als reines Karbid. Ermittlung nach Abbildung 61 a mit den Konstanten aus Tabelle 9 und $[C] = 0,16 \text{ m\% C}$.

infolge Auflösung VC		infolge Auflösung NbC		infolge Auflösung TiC		infolge Auflösung ZrC	
Legierung	$[M]_{\gamma}/[M]_{\text{Leg}}, \%$	Legierung	$[M]_{\gamma}/[M]_{\text{Leg}}, \%$	Legierung	$[M]_{\gamma}/[M]_{\text{Leg}}, \%$	Legierung	$[M]_{\gamma}/[M]_{\text{Leg}}, \%$
0,048 m% V	100 %	0,025 m% Nb	6 %	0,023 m% Ti	3 %	0,024 m% Zr	14 %
0,126 m% V	92 %	0,05 m% Nb	3 %	0,046 m% Ti	2 %	0,075 m% Zr	5 %
0,166 m% V	73 %			0,081 m% Ti	1 %	0,093 m% Zr	4 %

5.3.3 Relevanz der mikrolegierungsbedingten Veränderung des Diffusionskoeffizienten auf die Versprödungsneigung

In 5.2.1 wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient mit der Versprödungsneigung der Stahltypen in den Festigkeitsklassen korreliert. In beiden untersuchten Festigkeitsklassen ist jener Stahl, dessen Gefüge den höheren Wasserstoffdiffusionskoeffizienten aufweist, auch versprödungsanfälliger. Mikrolegierungselemente verändern den Diffusionskoeffizienten nur geringfügig (siehe 4.3.1). Ein Vergleich der Standzeiten aus den IHE- und HEE-Versuchen zeigt, dass die Beigabe von Mikrolegierungselementen bei den Komplexphasenstählen (CP1200 und CP1400) und beim Stahl TM1400 nur zu einer marginalen Veränderung der Wasserstoffversprödungsanfälligkeit führt. Lediglich beim Stahl DP1200 kommt es bei bestimmten Mikrolegierungselementen und Mikrolegierungsgehalten zu einer markanten Erhöhung der Standzeiten im Lochzugversuch; mögliche Erklärungen dazu finden sich in 5.3.5. Welche Bedeutung die mikrolegierungsbedingte Veränderung des Diffusionskoeffizienten bei einem Gefüge für die Versprödungsneigung des Stahls hat bzw. ob ein durch Mikrolegieren verringerter Diffusionskoeffizient auch generell mit einer Abnahme der Versprödungsanfälligkeit einhergeht, wird nachfolgend erläutert.

Abbildung 63 und Abbildung 64 geben einen Überblick über die Standzeiten der Lochzugproben bzw. Bügelproben als Funktion der jeweiligen Diffusionskoeffizienten. Erhöhte Werte für D_{eff} gehen tendenziell mit einer Abnahme der Standzeiten bei den Lochzug- und Bügelprobenversuchen einher. Dieser Trend ist vor allem bei den Lochzugproben der Komplexphasenstähle gut zu erkennen. Folglich kann vermutet werden, dass rascher stattfindende Konzentrationsänderungen durch einen gesteigerten Diffusionskoeffizienten die Ursache für die geringeren Standzeiten sind. Eine Verringerung von D_{eff} scheint hingegen die Versprödungsneigung nicht immer zu mindern. Offensichtlich geht die Veränderung von D_{eff} nicht immer mit der Versprödungsneigung einher. Die Ursache dafür könnten grobe Ausscheidungen in den Gefügen sein. In den untersuchten mikrolegierten Stählen liegen neben feinen auch grobe Ausscheidungen vor (siehe 4.2), mit Ausnahme der molybdänlegierten

Stähle. Diese groben Ausscheidungen wirken als innere Kerben im Gefüge und erhöhen vermutlich die Wasserstoffversprödungsanfälligkeit (siehe 5.3.6). Der schädigende Einfluss von groben Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente könnte größer als der Vorteil einer verminderten Diffusion sein.

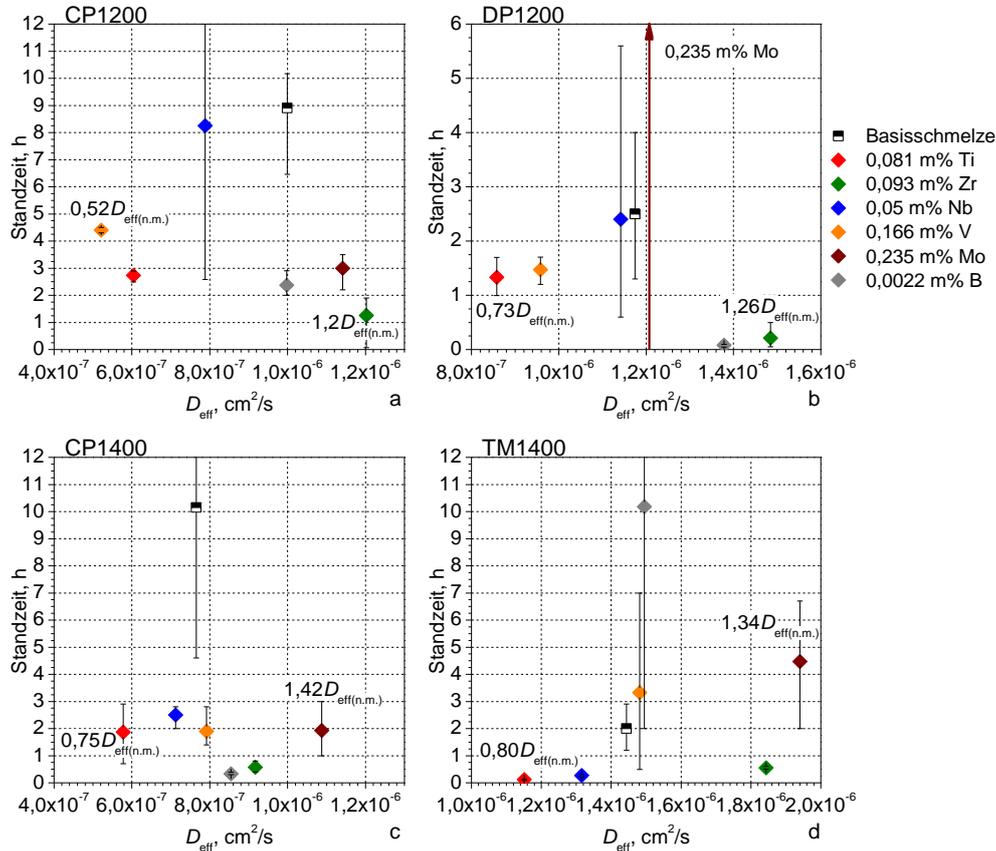


Abbildung 63: Standzeiten der Lochzugproben (Beladezeit 10 min) als Funktion der Diffusionskoeffizienten (27°C , $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$). $D_{\text{eff(n.m.)}} = D_{\text{eff}}$ bei den Stählen der Basisschmelze.

Eine weitere Erklärung für die fehlende Standzeiterhöhung bei vermindertem D_{eff} kann sich aus der Wirkung irreversibler Fallen ergeben. Die oben angeführten Vergleiche zwischen der Versprödungsneigung und der Diffusivität beruhen auf dem gemessenen Diffusionskoeffizienten unter der ausschließlichen Wirkung reversibler Fallen. Vor allem bei den Lochzugversuchen ist aber davon auszugehen, dass nach 10 min bzw. 30 min Wasserstoffbeladezeit irreversible Fallen noch nicht vollständig gesättigt sind. Solange dies der Fall ist, wirken sie auf die Wasserstoffdiffusion ein. Unter dem Einfluss reversibler und irreversibler Fallen gilt für die Gesamtkonzentrationsänderung basierend auf dem zweiten Fickschen Gesetz

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{\partial c_L}{\partial t} + \frac{\partial c_{\text{rev}}}{\partial t} + \frac{\partial c_{\text{irr}}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2}. \quad (108)$$

c_{rev} und c_{irr} sind die Konzentrationen von Wasserstoff in reversiblen und irreversiblen Fallen. Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich unter der Wirkung reversibler und irreversibler Fallen [154, 164]

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial c_{\text{rev}}}{\partial c_L} + \frac{\partial c_{\text{irr}}}{\partial c_L}} \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} = D_{\text{rev_irr}} \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2}. \quad (109)$$

Im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten unter der Wirkung reversibler Fallen hängt der Diffusionskoeffizient $D_{\text{rev_irr}}$ zusätzlich vom Gradienten $\partial c_{\text{irr}}/\partial c_L$ ab (vgl. (67)). Reversible Fallen stehen im Gleichgewicht mit interstitiell gelöstem Wasserstoff, der Gradient $\partial c_{\text{rev}}/\partial c_L$ ist unter der Annahme kleiner Besetzungsgrade zeit- und konzentrationsunabhängig und kann, wie in 2.9.3 aufgezeigt, mit (73) beschrieben werden. Anders ist dies für den Gradienten $\partial c_{\text{irr}}/\partial c_L$. Irreversible Fallen stehen nicht im Gleichgewicht mit interstitiell gelöstem Wasserstoff und es gilt, solange sie nicht gesättigt sind, $\partial c_{\text{irr}}/\partial t \neq 0$. Deren Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit kann nach McNabb und Foster [99] mit

$$\frac{\partial c_{\text{irr}}}{\partial t} = \frac{k_{\text{in(tr)}}}{N_L} c_L (1 - \Theta_{\text{irr}}) N_t - k_{\text{in(re)}} c_{\text{irr}} \quad (110)$$

beschrieben werden. Der Gradient $\partial c_{\text{irr}}/\partial c_L$ ist u. a. von der Konzentration an interstitiell gelöstem Wasserstoff abhängig und zeitlich nicht konstant. $D_{\text{rev_irr}}$ ist daher ebenfalls konzentrations- und zeitabhängig und mit auf Konzentrationsänderungen basierenden Diffusionsmessungen, wie in dieser Arbeit durchgeführt, nicht zu ermitteln. Der gemessene Diffusionskoeffizient unter der Wirkung reversibler Fallen D_{eff} ist höher als der Diffusionskoeffizient unter der Wirkung reversibler und irreversibler Fallen $D_{\text{rev_irr}}$. Durch das Mikrolegieren kommt es vermutlich zu einer Veränderung der Mengen gefügespezifischer irreversibler Fallen und zum Einbringen irreversibler Fallen durch Ausscheidungen. Je nach Legierung liegen verschiedene irreversible Fallen mit spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Haftungs- und Enthafungsreaktion in unterschiedlicher Dichte in den Gefügen der Stähle vor. Nach der Wasserstoffbeladung für die Lochzugversuche wird $\partial c_{\text{irr}}/\partial c_L$ daher legierungsabhängig sein. Damit ist auch das Verhältnis $D_{\text{eff}}/D_{\text{rev_irr}}$ legierungsabhängig, was erklären könnte, warum eine Abnahme des gemessenen Diffusionskoeffizienten D_{eff} nicht immer zu einer Zunahme der Standzeiten führt. Es ist möglich, dass in Abbildung 63 und Abbildung 64 bei jenen Stählen, welche im Vergleich zu den nicht mikrolegierten Stählen einen geringeren D_{eff} -Wert und geringere Standzeiten aufweisen, die tatsächliche Diffusivität $D_{\text{rev_irr}}$ höher als jene der nicht mikrolegierten Stähle ist.

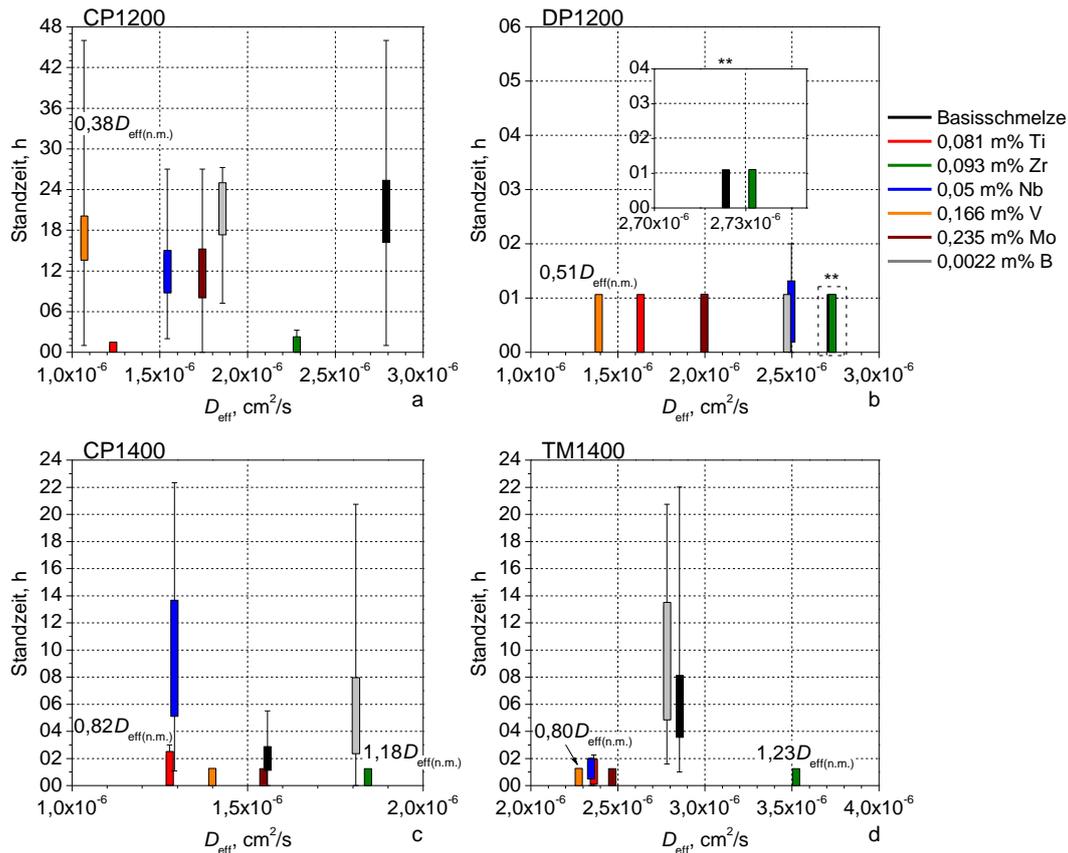


Abbildung 64: Standzeiten der Bügelproben als Funktion der Diffusionskoeffizienten ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$). $D_{\text{eff}(n.m.)} = D_{\text{eff}}$ bei den Stählen der Basisschmelze.

Zusätzlich zur Diffusivität beeinflussen irreversible Fallen von Ausscheidungen die Verteilung des Wasserstoffs. Der sich im Gefüge befindliche Wasserstoff kann in diffusiblen und nichtdiffusiblen Wasserstoff unterteilt werden (siehe Abbildung 65). Während der Wasserstoffbeladung wird ein Teil in irreversiblen Fallen und ein Teil in reversiblen Fallen gebunden. Der diffusible Wasserstoff, welcher in reversiblen Fallen (c_{rev}) und interstitiellen Plätzen (c_{L}) vorliegt, ist schädigungsrelevant, da er sich in den Spannungszonen des Gefüges anreichern kann. Anders ist dies beim irreversibel gebundenen Wasserstoff (c_{irr}): Dieser ist nichtdiffusibel. Je höher der Anteil an diffusiblem Wasserstoff, desto rascher kann eine kritische Wasserstoffkonzentration für das Risswachstum bzw. die Rissbildung an Orten hoher Spannung erreicht werden.

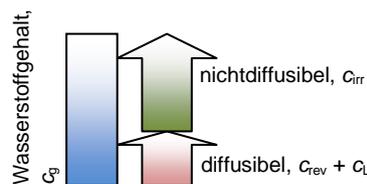


Abbildung 65: Unterteilung des Wasserstoffs im Gefüge in diffusiblen und nichtdiffusiblen Wasserstoff.

Die unterschiedlichen Mikrolegierungselemente führen zur Ausbildung verschiedener Mengen an reversiblen und irreversiblen Fallen im Gefüge, sodass bei gleichen Wasserstoffbelastungsbedingungen die Menge an diffusiblem und nichtdiffusiblem Wasserstoff verschieden verteilt ist, was die Versprödungsanfälligkeit des Stahls beeinflusst.

Zusammengefasst kann abgeleitet werden, dass nur aus der Betrachtung der Veränderung von D_{eff} bei einem unterschiedlich mikrolegierten Stahltyp keine Aussage über die Versprödungsneigung getroffen werden kann. Mikrolegierungselemente führen einerseits dazu, dass die tatsächliche Diffusivität vom gemessenen Diffusionskoeffizienten abweicht und andererseits zu unterschiedlichen Anteilen an diffusiblem Wasserstoff.

5.3.4 Bedeutung mechanischer Tests zur Charakterisierung der Versprödungsneigung

Mikrolegierungselemente beeinflussen den Aufbau eines Gefüges. Sie verändern die Korngröße, die Versetzungsdichte, die Anteile und den Aufbau von Gefügebestandteilen (bspw. die Morphologie der Bainit- und Martensitstruktur), bilden Ausscheidungen und Mischkristalle. All diese mikrolegierungsbedingten Veränderungen haben Einfluss auf die mechanischen Kennwerte, wie Streckgrenze, Zugfestigkeit und Verfestigungsverhalten, welche ihrerseits die Bedingungen in IHE- und HEE-Tests definieren (Prüfspannung bei Lochzugversuchen und Spannungszustand in Bügelproben). Gleichzeitig beeinflusst die legierungsbedingte Ausbildung von Wasserstofffallen, wie Korngrenzen, Versetzungen, Ausscheidungen, Substitutionsatome, Phasengrenzen und Substruktur der Gefügebestandteile, den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei einem Gefüge, welcher, wie in 5.2.1 gezeigt, Einfluss auf die Versprödungsneigung des Stahls hat. Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente können als irreversible Fallen wirken und den diffusiblen Wasserstoffanteil und damit die Versprödungsanfälligkeit verringern. Andererseits fungieren grobe Ausscheidungen als innere Kerben im Gefüge und können die Versprödungsneigung steigern (siehe 5.3.6). Abbildung 66 gibt einen Überblick über die Wirkung von Mikrolegierungselementen auf die Ausbildung des Gefüges und auf die Einflussgrößen der Wasserstoffversprödungsneigung.

Im Kapitel 5.3.3 wurde aufgezeigt, dass aus der alleinigen Betrachtung der mikrolegierungsbedingten Veränderung der Wasserstoffdiffusivität in einem Gefüge keine Aussage bezüglich der Versprödungsneigung des Stahls möglich ist. Im Folgenden wird dargestellt, dass Gleiches auch für die alleinige Betrachtung der Streckgrenze eines Stahls gilt.

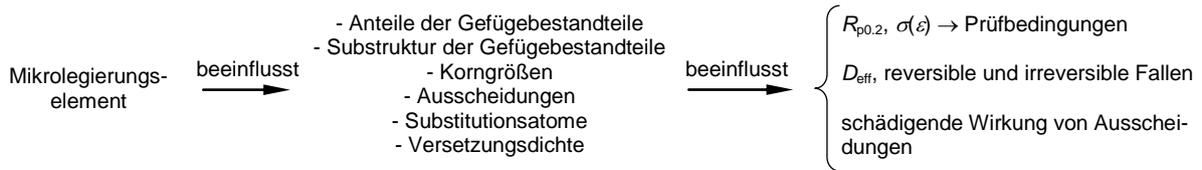


Abbildung 66: Wirkung von Mikrolegierungselementen auf die Ausbildung des Gefüges und die Einflussgrößen auf die Versprödungsneigung.

Das Mikrolegieren führt bei beiden Komplexphasenstählen und beim Stahl TM1400 zu deutlichen Veränderungen der Streckgrenze im Vergleich zu den nicht mikrolegierten Stählen. Die Streckgrenze bzw. das Streckgrenzenverhältnis bestimmt bei den Lochzugversuchen nach SEP 1970 [130] die aufzubringende Prüflast. Eine höhere Streckgrenze bedeutet im Lochzugversuch eine größere Prüflast bzw. höhere Spannungen in der Probe. Troiano [36] und Duprez et al. [173] wiesen nach, dass mit zunehmender Prüflast die Standzeit wasserstoffbeladener, gekerbter Proben abnimmt. Demnach könnte vermutet werden, dass jene Proben innerhalb eines bestimmten Stahltyps mit höherer Streckgrenze bzw. Prüflast geringere Standzeiten bzw. eine erhöhte Versprödungsanfälligkeit aufweisen. Abbildung 67 stellt die Standzeiten der Lochzugproben nach 10 min Wasserstoffbeladung und die Streckgrenzen der Komplexphasenstähle sowie des Stahls TM1400 der verschiedenen Legierungen dar. Wie eine lineare Anpassung an die Mittelwerte der Standzeiten zeigt, sinkt tendenziell die Standzeit mit zunehmender Streckgrenze bzw. Prüfspannung. Allerdings weichen zahlreiche mikrolegierte Stähle markant von diesem Trend ab. Dies ist vor allem bei den Stahltypen CP1200 und TM1400 zu erkennen. Beim Stahltyp CP1200 weist der Stahl mit 0,081 m% Titan die markanteste Streckgrenzenverringering auf, trotzdem fällt die Standzeit ab. Ähnliches ist beim Stahl TM1400 mit 0,075 m% Zirkon zu erkennen; hierbei ist $R_{p0,2}$ ebenfalls im Vergleich zum nicht mikrolegierten Stahl am stärksten verringert, die Standzeit fällt aber trotzdem ab. Beim Stahl CP1200 mit 0,023 m% Titan bzw. 0,048 m% Vanadium steigt sowohl die Streckgrenze als auch die Standzeit an. Es scheint so zu sein, dass bei Lochzugproben ein und desselben Stahltyps, bei welchen die Prüfspannung der jeweiligen Streckgrenze des Stahls entspricht, die alleinige Betrachtung der Streckgrenze keine Aussage über die Versprödungsneigung erlaubt. Eine Verallgemeinerung, dass Stähle mit geringerer Streckgrenze und Prüflast immer weniger IHE-anfällig sind, scheint unzulässig zu sein.

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, dass die Auftrennung der Einflüsse mikrolegierungsbedingt veränderter Wasserstoffdiffusion, irreversibler Bindung von Wasserstoff durch Ausscheidungen und der Streckgrenze auf die Versprödungsneigung kaum möglich ist.

Versprödungsverringemde Effekte, wie verminderte Diffusion oder geringerer diffusibler Wasserstoffanteil, können durch versprödungssteigernde Effekte, wie das Auftreten hoher Mikrospannungen infolge der Kerbwirkung grober Ausscheidungen, überlagert werden (siehe 5.3.6). Um all diese Einflussgrößen gemeinsam in die Beurteilung der Versprödungsneigung von Stählen miteinzubeziehen, sind daher IHE- und HEE-Versuche unerlässlich.

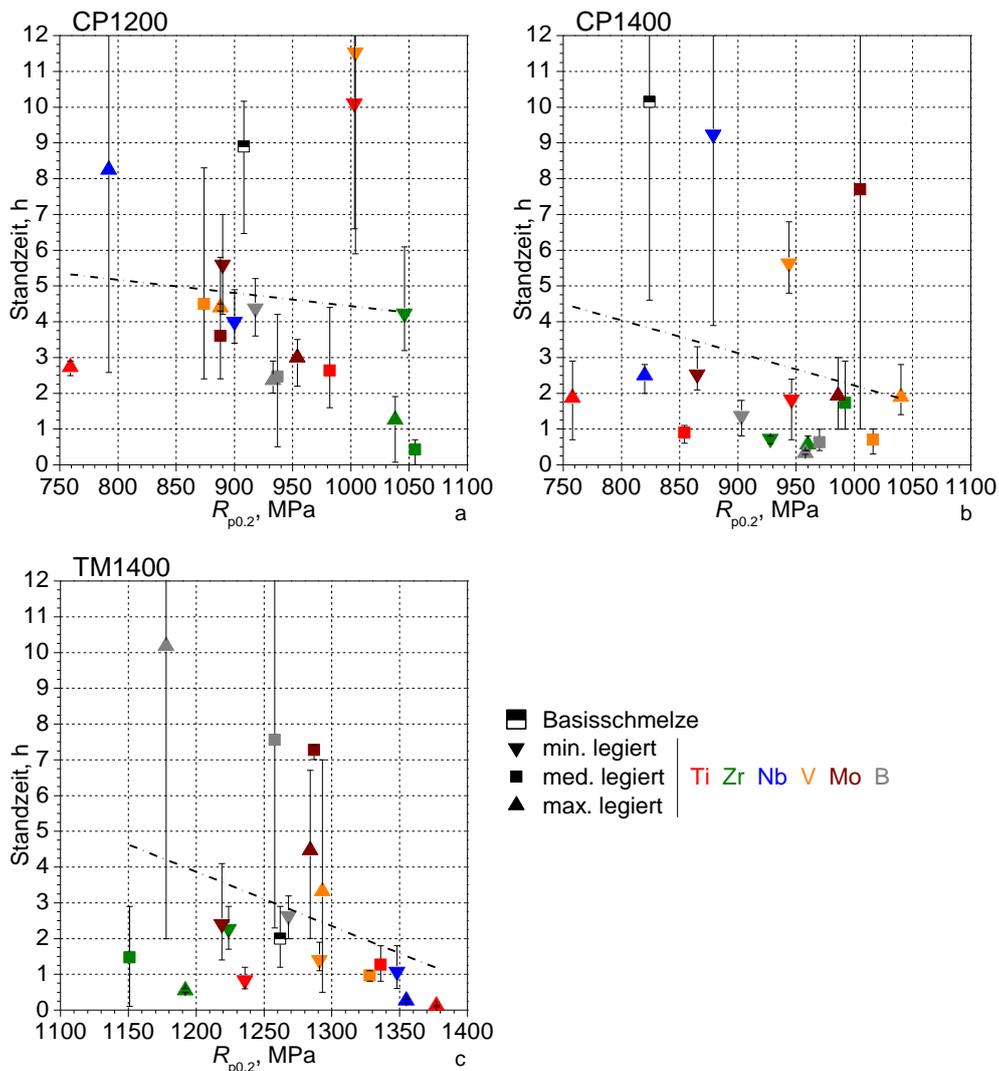


Abbildung 67: Streckgrenzen (Querzug) und Standzeiten der Stähle im Lochzugversuch nach 10 min Beladung. „min.“, „med.“ bzw. „max.“ bedeutet Stahl mit minimalem, mittlerem bzw. maximalem Gehalt an Mikrolegierungselement.

Bezüglich der mechanischen Versuche sei auf die festgestellte Radenabhängigkeit in IHE-Versuchen mit Bügelproben nach SEP 1970 [130] hingewiesen. Bei den Bügelproben ergibt sich bei den Expositionsversuchen in NH_4SCN der Trend, dass Proben mit einem Biegeradius von 10 mm geringere Standzeiten aufweisen als Proben mit einem Biegeradius von 8 mm, obwohl an der äußeren Randfaser die Tangentialdehnung beim Biegeradius 8 mm größer ist

(Radius 8 mm: $\varepsilon_{\text{tmax}} = 5,7 \%$, Radius 10 mm: $\varepsilon_{\text{tmax}} = 4,7 \%$). Die größere Tangentialdehnung beim Biegeradius 8 mm führt dazu, dass die Versetzungsdichte im Vergleich zum Biegeradius 10 mm im Bereich der äußeren Randfaser erhöht wird; damit liegt auch eine größere Menge an reversiblen Fallen durch Versetzungen vor. Dies könnte dazu führen, dass D_{eff} beim Biegeradius 8 mm im Bereich der äußeren Randfaser stärker verringert ist als beim Biegeradius 10 mm. Juilfs [116] ermittelte an einem martensitischen Gefüge ohne plastische Dehnung einen Diffusionskoeffizienten von $16,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und konnte nachweisen, dass D_{eff} durch plastische Dehnung sinkt. Die Abnahme von D_{eff} mit zunehmender plastischer Dehnung ist jedoch gering. Bei plastischen Dehnungen von $\varepsilon_{\text{pl}} = 5,0 \%$ und $\varepsilon_{\text{pl}} = 6,5 \%$ ergaben sich D_{eff} -Werte von $(6,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $(6,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [116]; der Diffusionskoeffizient ist bei 5 % und 6,5 % plastischer Dehnung nahezu gleich. Unter der Annahme, dass bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gefügen die plastische Dehnung einen ähnlichen Einfluss auf D_{eff} hat wie bei dem von Juilfs [116] untersuchten martensitischen Gefüge, kann vermutet werden, dass der Unterschied der Diffusionskoeffizienten in der äußeren Randfaser zwischen Radius 8 mm und 10 mm gering ist. Der etwas stärker verminderte Diffusionskoeffizient beim Biegeradius 8 mm wird daher nur einen geringfügigen Einfluss auf die verringerte Versprödungsneigung der Proben dieses Biegeradius ausüben.

Zusätzlich zum etwas geringeren Wert für D_{eff} bei den Biegelproben mit Biegeradius 8 mm weisen diese Proben in der äußeren Randfaser geringere Spannungen als die Proben mit Biegeradius 10 mm auf. Die Spannungsverteilung in den Biegelproben der vier Stahltypen im Expositionszustand wurde auf der Basis finiter Elemente berechnet (voestalpine Stahl GmbH, Umformtechnik, Till, E.). Die Berechnungen erfolgten elasto-plastisch mit zweidimensionaler, symmetrischer Modellbildung durch Vierpunktelemente mit ebenem Dehnungszustand mit dem Softwarepaket „Abaqus/ Standard 6.11-1“. Als Materialdaten dienten Ergebnisse aus Zugversuchen mit Mikrozugproben (Geometrie siehe Tabelle 4) der vier Stahltypen mit 0,05 m% Niob. Um die Materialverfestigung zu simulieren, wurde die wahre Spannung als Funktion der wahren plastischen Dehnung im Spannungsbereich der Streckgrenze bis zur Zugfestigkeit im Simulationsprogramm hinterlegt. Der Elastizitätsmodul betrug für alle vier Stahltypen 206 GPa, das Umformwerkzeug wurde als unendlich steif nachgebildet und Reibung wurde nicht berücksichtigt. Die Spannungsumverteilung durch elastische Rückfederung nach dem Verspannen der Probe mit der Schraube und Entfernen des Biegewerkzeuges wurde mitberücksichtigt.

Ein Vergleich der Vergleichsspannung nach von Mises und der hydrostatischen Spannung aus den FE-Berechnungen (Abbildung 68) zeigt an der äußeren Randfaser bei allen vier Stahltypen beim Biegeradius 8 mm geringere Werte als beim Biegeradius 10 mm; daher liegen auch um innere Kerben sowohl im Gefüge als auch an den Rissspitzen von Mikrorissen im Nahbereich der äußeren Randfaser geringere Spannungen als beim Biegeradius 10 mm vor. Die kritische Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung bzw. zum Risswachstum ist bei den Bügelproben mit dem Biegeradius 8 mm aufgrund der geringeren Spannungen vermutlich höher als bei den Proben mit einem Biegeradius von 10 mm. Der verringerte Diffusionskoeffizient gemeinsam mit der spannungsbedingt höheren kritischen Wasserstoffkonzentration könnte erklären, warum es bei Bügelproben mit Biegeradius 8 mm später zur Rissbildung bzw. zum Wachstum von Rissen kommt als beim Biegeradius 10 mm.

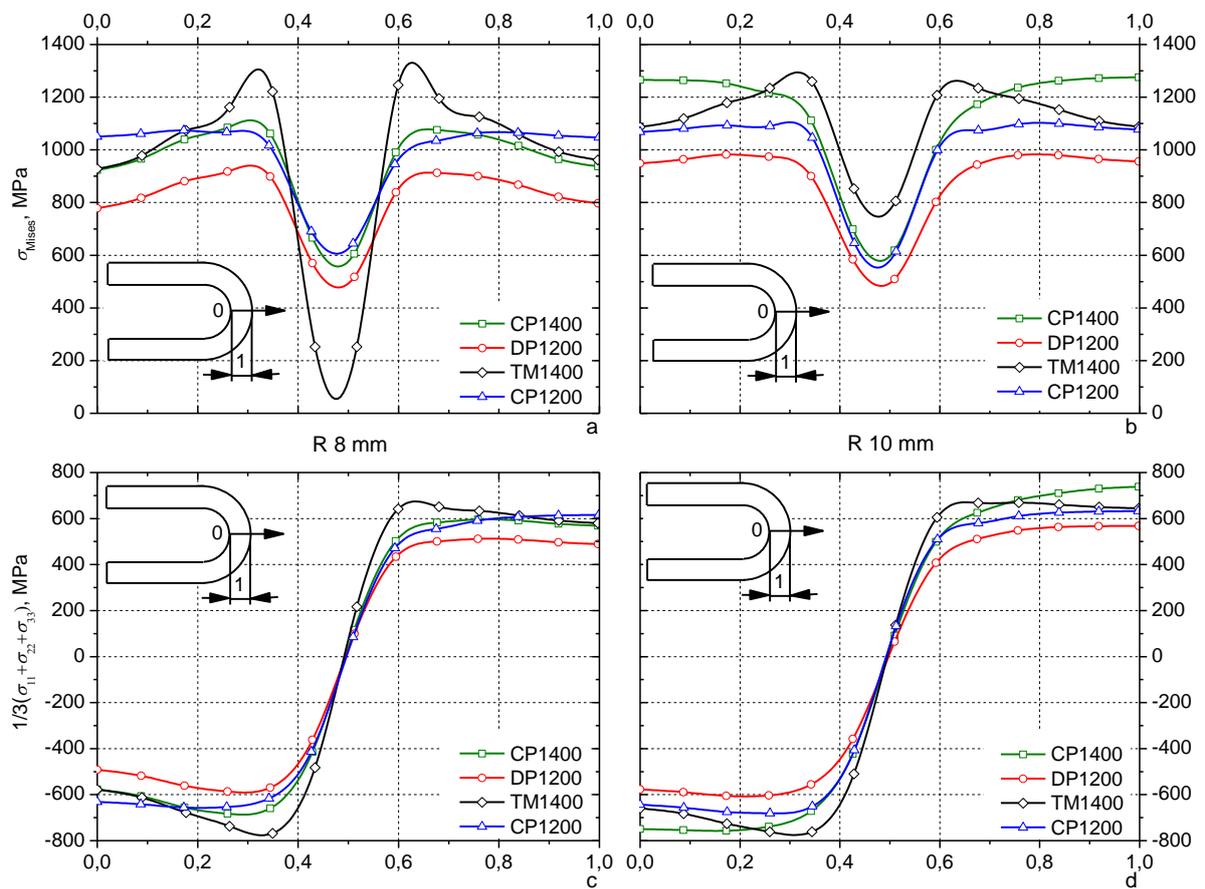


Abbildung 68: Verlauf der Vergleichsspannung nach von Mises σ_{Mises} und der hydrostatischen Spannung $1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ von der inneren zur äußeren Randfaser bei Bügelproben der Stahltypen mit 0,05 m% Niob bei einem Biegeradius von 8 mm und 10 mm.

5.3.5 Mögliche Ursachen für die legierungsspezifisch erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch beim Stahltyp DP1200

5.3.5.1 Streuung der Streckgrenzwerte

Beim Stahltyp DP1200 kommt es bei den Legierungen mit 0,025 m% Niob, Vanadium (0,048 m% und 0,126 m%), Molybdän (0,148 m% und 0,235 m%) und 0,046 m% Titan zu einer deutlichen Steigerung der Standzeit in Lochzugversuchen. Wie in 5.2.1 bereits angegeben, führt zufolge der Erkenntnisse sowohl von Troiano [36] als auch Duprez et al. [173] eine geringere Prüfspannung an gekerbten Proben zu höheren Standzeiten. Bei den Lochzugversuchen entspricht die Prüfspannung der Streckgrenze (siehe 3.8). In Abbildung 69 werden die Standzeiten im Lochzugversuch als Funktion der Streckgrenze in Querrichtung für den Stahltyp DP1200 der Legierungen mit stark erhöhten Standzeiten dargestellt.

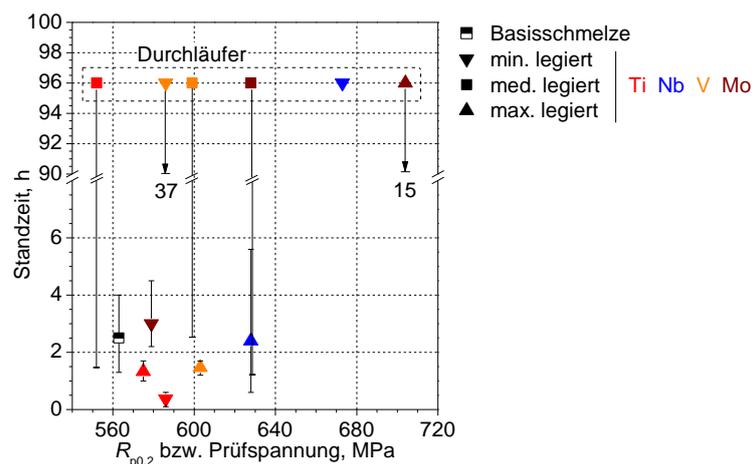


Abbildung 69: Standzeiten im Lochzugversuch (Beladzeit 10 min) mikrolegierter Stähle DP1200 in Abhängigkeit von $R_{p0,2}$ (Querzug). „min.“, „med.“ bzw. „max.“ bedeutet Stahl mit minimalem, mittlerem bzw. maximalem Gehalt an Mikrolegierungselement.

Ein Vergleich der Streckgrenzen zeigt, dass $R_{p0,2}$ bei den mit gleichem Mikrolegierungselement legierten Stählen DP1200 schwankt; am deutlichsten ist dies bei den Legierungen mit Molybdän zu sehen. Zwischen der Streckgrenze und der Standzeit im Lochzugversuch besteht jedoch keine Korrelation. Die naheliegende Vermutung, dass jene Stähle mit erhöhten Standzeiten deutlich geringere Streckgrenzen aufweisen, bestätigt sich nicht. Markant ist dies beim Vergleich der drei molybdänlegierten Stähle DP1200 erkennbar; der Stahl mit maximalem Molybdängehalt weist die höchste Streckgrenze bzw. Prüfspannung und gleichzeitig hohe Standzeiten im Lochzugversuch auf. Die Schwankung der Streckgrenze ist vermutlich von

untergeordneter Bedeutung und erklärt nicht, warum bei manchen Legierungen der Stahltyp DP1200 im Lochzugversuch hohe Standzeiten erreicht.

5.3.5.2 Verminderter Wasserstoffeintrag durch Oxide

Da Oxide Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme ins Stahlgefüge haben und den Wasserstoffeintrag hemmen können (siehe 3.6.2), liegt die Frage nahe, ob Oxide bei den Beizprozessen vor der Wasserstoffbeladung der Lochzugproben unzureichend entfernt wurden. Dies wird nachfolgend diskutiert.

Der auf den an der Atmosphäre geblühten Proben entwickelte Zunder besteht vermutlich aus verschiedenen Oxiden; Eisenoxide wie Wüstit (FeO) und Magnetit (Fe_3O_4) liegen in tieferen Schichten und Hämatit (Fe_2O_3) in oberflächennahen Zonen vor. Bestimmte Legierungselemente, wie Silizium, Aluminium, Chrom und Mangan, segregieren beim Glühen an Korngrenzen und bilden reine Oxide oder Mischoxide aus [23, 24]. Zur Entfernung des Zunders wurden die Proben in Salzsäure gebeizt (siehe 3.8). Beim Beizen in Mineralsäuren spielen Legierungselemente, Verunreinigungen im Stahl und Beizbad, Heterogenitäten im Gefüge infolge der Wärmebehandlung, Versetzungsdichte, Kornorientierung, die Struktur und Rauheit der Oberfläche, Oberflächenfette sowie die Beizbadtemperatur eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Homogenität und Abtragsrate beim Beizen [23, 24].

Mittels GDOES an gebeizten Blechtafeln für Lochzugproben wurde überprüft, inwieweit eine homogene Entfernung der Oxidschichten durch die Schwefelsäurebeizung mit anschließender Beizung in 25 m% HCl mit Hexamethylentetramin bei Raumtemperatur sichergestellt wird. Verglichen werden im Folgenden die beiden Stähle DP1200 der Legierungen mit 0,235 m% Molybdän (hohe Standzeit im Lochzugversuch) und 0,0008 m% Bor (geringe Standzeit im Lochzugversuch). Die Intensität-Zeit-Kurven aus den GDOES-Messungen, dargestellt in Abbildung 70, stellen den Mittelwert aus drei Messungen mit je einem Messpunktdurchmesser von 4 mm dar; die Kurven zeigen daher die Messergebnisse bei einer Analysefläche von etwa 38 mm^2 . Die Intensität des Sauerstoffsignals in Abhängigkeit von der Zeit kann als ein Maß für die Ausprägung von Oxiden herangezogen werden. Wird die GDOES-Abtragung über 50 s betrachtet, so ist bei beiden Stählen eine diskontinuierliche Sauerstoffabnahme festzustellen. Es ergibt sich bei jedem Stahl unter der Oberfläche ein Sauerstoff-Maximum (Abbildung 70 a) und gleichzeitig ein Minimum im Eisen-Signal (Abbildung 70 b) bei etwa 6 s Abtragszeit, was auf die Existenz von Korngrenzenoxiden hinweist. Die oberflächennahen Sauerstoffsignale im Abtragungsbereich über wenige Millisekunden dürfen

nicht als nach dem Beizen verbliebene Oberflächenoxide interpretiert werden, denn es handelt sich um oberflächlich adsorbierten Sauerstoff, der sich bei jeder mit der Atmosphäre in Kontakt gekommenen GDOES-Probe findet. Die GDOES-Messungen zeigen, dass der Beizvorgang die Oberflächenoxide vollständig entfernt.

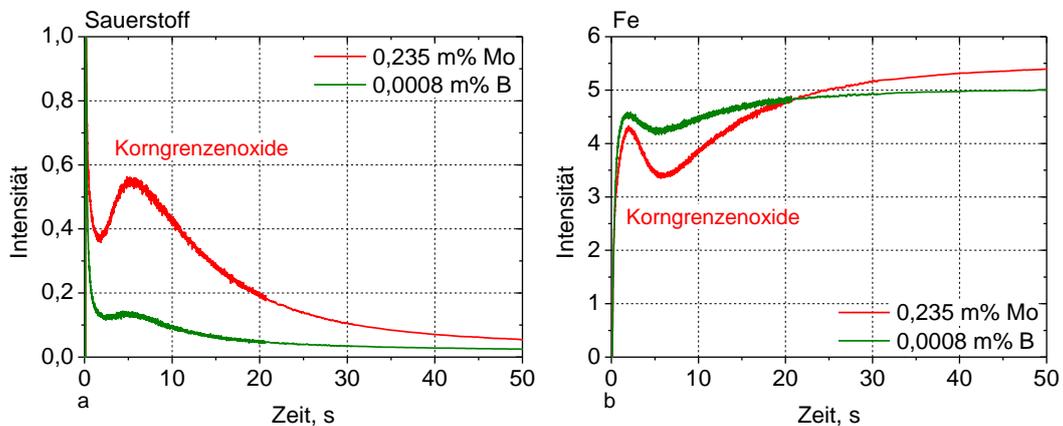


Abbildung 70: GDOES-Spektren für Sauerstoff (a) und Eisen (b) gebeizter Proben der Stähle DP1200 mit 0,235 m% Molybdän bzw. 0,0008 m% Bor.

Auch REM- und EDX-Untersuchungen an Querschliffen wasserstoffbeladener, verzinkter und nicht versagter Lochzugproben des Stahls DP1200 mit 0,235 m% Molybdän (Abbildung 71 a) zeigen über die gesamte Probenbreite keine Stelle mit einer Oxidschicht zwischen Zink und Substrat (Oxide an der Substratoberfläche erscheinen im REM als schwarze Trennschicht zwischen Zink und Substrat). Homogene Oxide an der Substratoberfläche, welche den Wasserstoffeintrag hemmen, können damit sowohl durch GDOES als auch durch REM- und EDX-Untersuchungen ausgeschlossen werden. Der Beizprozess vor der Wasserstoffbeladung ist für eine Oberflächenoxidentfernung offensichtlich ausreichend.

Die bei den GDOES-Messungen festgestellten Korngrenzenoxide konnten auch durch REM- und EDX-Untersuchungen bestätigt werden; Korngrenzenoxide sind bis in eine Tiefe von etwa 10 μm bis 15 μm zu finden (Abbildung 71 a und b, Korngrenzenoxide erscheinen im REM als schwarze Trennschicht zwischen den Körnern). Bei den Korngrenzenoxiden handelt es sich gemäß den EDX-Untersuchungen und den GDOES-Profilen um Eisenoxide, welche sich mit abnehmendem Abstand von der Probenoberfläche mit Mangan und Chrom anreichern (siehe oberflächennaher Signalanstieg in Abbildung 72 a und b). Die Korngrenzenoxide sind bei den mit Bor bzw. Molybdän legierten Stählen DP1200 unterschiedlich ausgeprägt. Im Vergleich zum borlegierten Stahl DP1200 ist das Korngrenzenoxid-Sauerstoffsignal beim molybdänlegierten Stahl DP1200 höher (Abbildung 70 a), was auf ausgeprägtere Korngren-

zenoxide hinweist. Die Ursache dafür ist vermutlich die längere Glühdauer zum Einstellen des Gefüges für den molybdänlegierten Stahl DP1200.

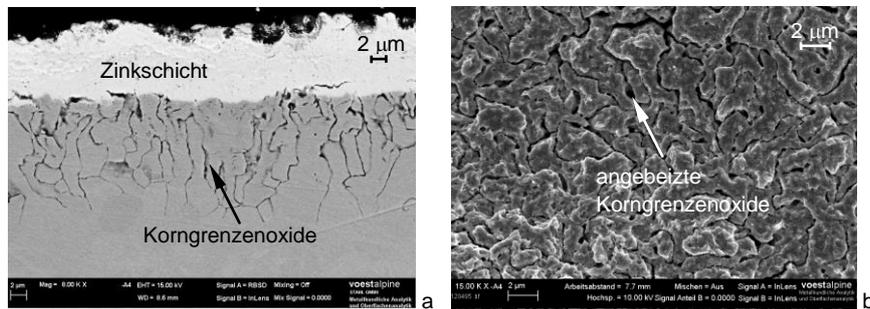


Abbildung 71: Korngrenzenoxide an einer verzinkten Lochzugprobe des Stahls DP1200 mit 0,235 m% Molybdän. a) Oxide im Querschliff. b) angebeizte Korngrenzenoxide.

Für das Wachstum von Korngrenzenoxiden ist die Temperaturführung beim Glühen relevant. Zum Einstellen des Gefüges für den Stahl DP1200 sind legierungsbedingte Unterschiede in der Kühlrate C_{r1} durch das γ - α Zweiphasengebiet erforderlich (siehe Abbildung 17). Für den molybdänlegierten Stahl DP1200 erfolgte eine Verringerung der Kühlrate auf 1/5 der Rate des borlegierten Stahls DP1200; die Glühzeit im γ - α Zweiphasengebiet und damit die Zunderbildungszeit betrug bei der Legierung mit 0,235 m% Molybdän 3000 s und bei der Legierung mit 0,0008 m% Bor 550 s. Ob Korngrenzenoxide den Wasserstoffeintrag entlang von Korngrenzen verringern und damit die Ursache für die höheren Standzeiten sind, wird nachfolgend diskutiert.

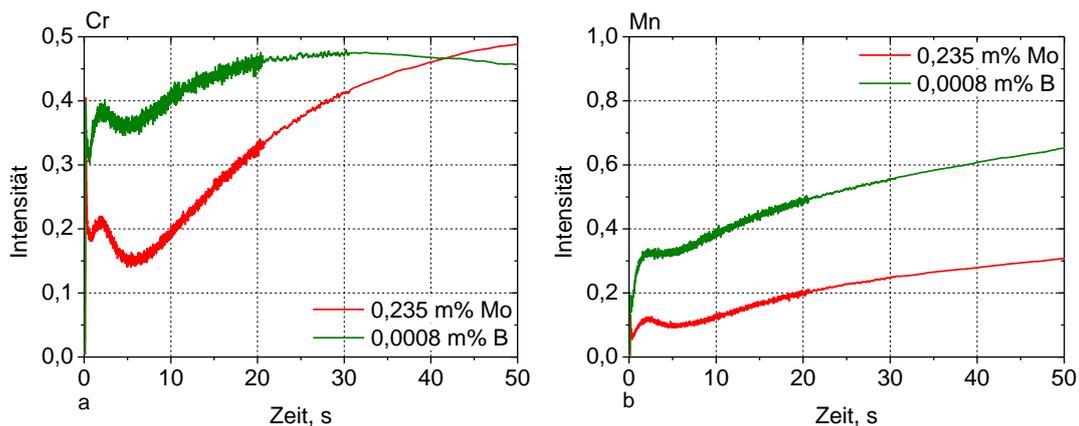


Abbildung 72: GDOES-Spektren für Cr (a) und Mn (b) gebeizter Proben der Stähle DP1200 mit 0,235 m% Molybdän bzw. 0,0008 m% Bor.

In der Literatur wird der Einfluss von Korngrenzen auf die Wasserstoffdiffusion unterschiedlich bewertet. Singh und Sasmal [126] vermuten, dass Korngrenzen aufgrund erhöhter Diffu-

sionsgeschwindigkeit relevante Diffusionspfade für den Wasserstoffeintritt von der Oberfläche ins Gefügeinnere sind. Auch Flores et al. [192] vermuten an Korngrenzen höhere Diffusionsgeschwindigkeiten als im Metallgitter. Diffusionsmessungen an ferritisch-perlitischen Gefügen bestätigten, dass mit zunehmendem Korngrenzenanteil die Diffusivität steigt [192]. Für Nickel wird das Verhältnis $D_{\text{Korngrenze}}/D_{\text{Gitter}}$ von 60:1 [3 in 193] bis 10^4 :1 [9 in 194] angegeben. Andererseits folgern Luu und Wu [195] aus Untersuchungen mittels der Silber-Mikroprintmethode an ferritisch-perlitischen und martensitischen Gefügen, dass die Wasserstoffdiffusivität an den Korngrenzen etwa gleich groß wie im Korn ist. Auch Grabke und Riecke [93] gehen davon aus, dass beim Eisengitter sowohl der Oberflächen- als auch der Korngrenzendiffusionskoeffizient kaum vom Volumendiffusionskoeffizienten abweichen. Mütschele und Kirchheim [196] untersuchten die Wasserstoffdiffusion in ein- und polykristallinen Palladiumproben und konnten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient bei polykristallinen Palladiumproben und beim Einkristall nahezu gleich ist. Mütschele und Kirchheim [196] vermuten daher, dass sich die Korngrenzendiffusion kaum von der Volumendiffusion unterscheidet.

Um die Wirkung von Oxiden an Korngrenzen auf den Wasserstoffeintrag abzuschätzen, wird die einachsige Diffusion im stationären Zustand durch ein System, bestehend aus Korn (Kornbreite β), Korngrenze (Korngrenzenbreite δ) und Korngrenzenoxid (Korngrenzenoxidbreite η), betrachtet (Abbildung 73).

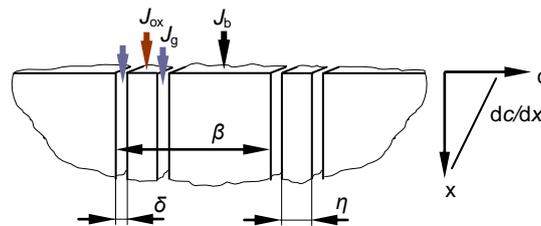


Abbildung 73: Diffusionsströme durch das Korn (J_b), Korngrenzen (J_g) und Korngrenzenoxide (J_{ox}) im stationären Zustand. Kornbreite β , Korngrenzenbreite δ , Korngrenzenoxidbreite η .

Angenommen wird, dass der Konzentrationsgradient in den Korngrenzen, den Korngrenzenoxiden und im Korn gleich ist. Der gesamte Diffusionsstrom setzt sich aus den Wasserstoffströmen in den Korngrenzen J_g , im Korn J_b und im Korngrenzenoxid J_{ox} zusammen [40]

$$J = [2J_g \delta + J_{ox} \eta + J_b (\beta - 2\delta - \eta)] / \beta,$$

$$J = - \left(D_g \frac{2\delta}{\beta} + D_{ox} \frac{\eta}{\beta} + D_b \left(1 - \frac{2\delta}{\beta} - \frac{\eta}{\beta} \right) \right) \frac{dc}{dx}. \quad (111)$$

D_g , D_{ox} , D_b ist der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff an der Korngrenze, im Korngrenzenoxid und im Korn, $D_g \frac{2\delta}{\beta} + D_{ox} \frac{\eta}{\beta} + D_b(\beta - 2\delta - \eta)/\beta$ ist der Absorptionsdiffusionskoeffizient, welcher den Wasserstoffeintrag ins Substrat bestimmt. Mit den Annahmen nach Grabke und Riecke [93] und Mütschele und Kirchheim [196], dass sich die Korngrenzen- und Korndiffusionskoeffizienten kaum unterscheiden ($D_g \cong D_b$), ergibt sich für den Absorptionsdiffusionskoeffizienten

$$D_{abs} = D_b(1 - \eta/\beta) + D_{ox}\eta/\beta. \quad (112)$$

Aus Abbildung 71 a lässt sich eine mittlere Kornbreite β von etwa 2 μm und eine mittlere Korngrenzenoxidbreite η von etwa 100 nm abschätzen. Mit diesen Parametern beträgt der Absorptionsdiffusionskoeffizient $D_{abs} = 0,95D_b + D_{ox}/20$. Selbst unter der extremen Annahme, dass in den Oxiden keine Diffusion stattfindet ($D_{ox} \rightarrow 0$), fällt der Absorptionsdiffusionskoeffizient im Vergleich zu einem korngrenzenoxidfreien System ($D_{abs} = D_b$) nur um 5 % ab. Korngrenzenoxide verringern also den Absorptionsdiffusionskoeffizienten und damit den Wasserstoffeintrag ins Substrat nur geringfügig. Als Ursache für die geringe Versprödungsneigung bestimmter Stähle DP1200 kann ein verminderter Wasserstoffeintrag während der Wasserstoffbeladung durch Oxide an den Korngrenzen also ausgeschlossen werden.

Dass ein verminderter Wasserstoffeintrag durch Korngrenzenoxide nicht die Ursache für die hohen Standzeiten bestimmter Stähle DP1200 ist, beweisen zusätzlich hergestellte oberflächenoxid- und korngrenzenoxidfreie Lochzugproben des Stahls DP1200. Dazu wurde das Gefüge für den Stahl DP1200 für die Legierungen mit 0,025 m% Niob, 0,048 m% Vanadium bzw. 0,126 m% Vanadium an einem Glühsimulator (voestalpine ELSIM) eingestellt, welcher das Aufheizen und Abkühlen der Proben in einer 100 vol% N_2 -Atmosphäre erlaubt. Da ein Abschrecken in Wasser bei diesem Gerät nicht möglich und die Kühlrate durch umströmendes Stickstoffgas auf etwa 70 K/s beschränkt sind, war die Zugfestigkeit der Stähle DP1200 im Mittel um 100 MPa geringer als bei den herkömmlichen, an Luft geglühten Proben. Die Streckgrenzenverringerung betrug nur etwa 20 MPa. Die Wasserstoffbeladung, Verzinkung und Belastung der Lochzugproben erfolgten wie bei allen anderen Lochzugproben, jedoch wurde aufgrund fehlender Oxide nicht gebeizt. Abbildung 74 stellt die Standzeiten im Lochzugversuch der korngrenzenoxidfreien (in N_2 -Atmosphäre geglüht) und mit Korngrenzenoxiden behafteten Stähle DP1200 dar. Auch bei den Stählen ohne Korngrenzenoxide treten Durchläufer auf und es kommt zu einer markanten Erhöhung der Standzeit. Die Streuung der Standzeiten ist bei den korngrenzenoxidfreien Lochzugproben ähnlich groß wie bei den

mit Korngrenzenoxiden behafteten Proben. Diese Versuchsreihe bestätigt, dass Oxide nicht die Ursache für die erhöhten Standzeiten beim Stahltyp DP1200 sind.

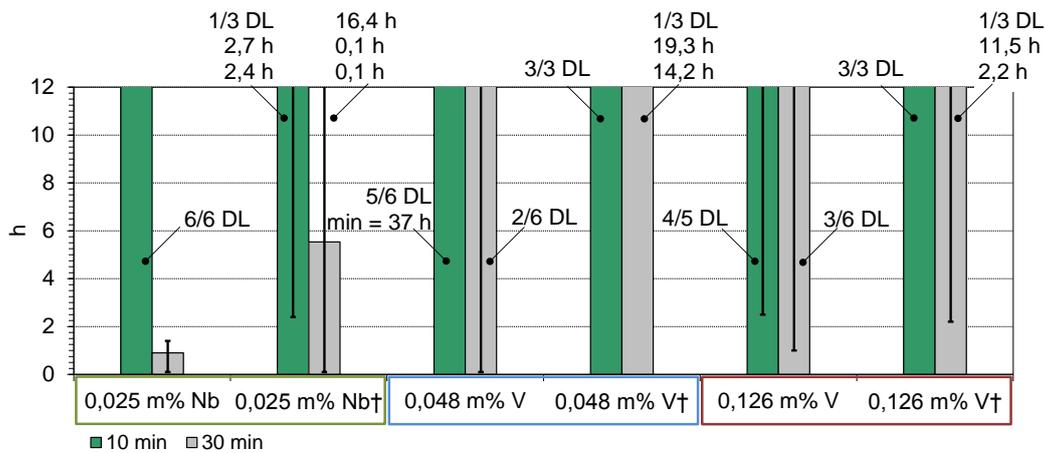


Abbildung 74: Lochzugproben-Standzeiten von in N_2 -Atmosphäre eingestellten, oberflächenoxid- und korngrenzenoxidfreien Stählen DP1200 (mit † markiert, jeweils drei Proben für jede Wasserstoffbeladezeit) im Vergleich zu an Luft geglühten und gebeizten Stählen DP1200. i/j DL bedeutet i Durchläufer (d. h. kein Versagen innerhalb von 92 h) von j geprüften Proben. „min“ bedeutet minimale Bruchzeit.

5.3.5.3 Veränderter Martensitanteil und Ferritkorndurchmesser

Thiessen et al. [71] fanden eine Abnahme der Standzeit wasserstoffbeladener Lochzugproben mit zunehmendem Martensitanteil im Gefüge von Dualphasenstählen. Um festzustellen, ob ein markant veränderter Martensitanteil für die hohen Standzeiten verantwortlich ist, wird im Folgenden der Martensitanteil von Stählen DP1200 verglichen.

Zur Analyse des Martensitanteils dienten Querschliffe, geätzt in einer Nital-Lösung [108]. Martensit und Korngrenzen erscheinen bei dieser Ätzung im Lichtmikroskop dunkel, die Ferritphase hell. Mit dem Hell-Dunkel-Kontrast war es unter Anwendung einer bildoptischen Analysesoftware (voestalpine Stahl GmbH, Prüftechnik und Analytik, Pühringer, J.) möglich, den Flächenanteil an Martensit im Schlibbild sowie die mittlere Ferritkorngröße zu ermitteln. Es wird davon ausgegangen, dass der Flächenanteil an Martensit im Schlibbild dem Volumenanteil im Gefüge entspricht. Abbildung 75 zeigt die Standzeiten im Lochzugversuch der verschiedenen mikrolegierten Stähle DP1200 als Funktion des gemessenen Volumenanteils des Martensits. Der Martensitanteil ist bei allen mikrolegierten Stählen DP1200 (zwischen 47 vol% und 61 vol%) geringer als beim nicht mikrolegierten Stahl (65 vol%) und schwankt innerhalb der Legierungen mit gleichem Mikrolegierungselement. Die Proben mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch weisen einen Martensitanteil von 47 vol% (Legierung mit 0,05 m% Molybdän) bis 61 vol% (Legierung mit 0,046 m% Titan) auf und decken damit den gesamten Streubereich des gemessenen Martensitanteils bei mikrolegierten Stählen DP1200

ab. In den Gefügen der Stähle DP1200 mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch zeigt sich keine tendenzielle Verringerung des Martensitanteils, teilweise ist der Martensitanteil innerhalb der Legierungen mit gleichem Mikrolegierungselement bei dem Stahl, welcher hohe Standzeiten im Lochzugversuch zeigt, sogar am größten (siehe Legierungen mit Titan). Die Veränderung des Martensitanteils kann daher als Ursache für die erhöhte Beständigkeit in den Lochzugversuchen als alleinige Ursache ausgeschlossen werden.

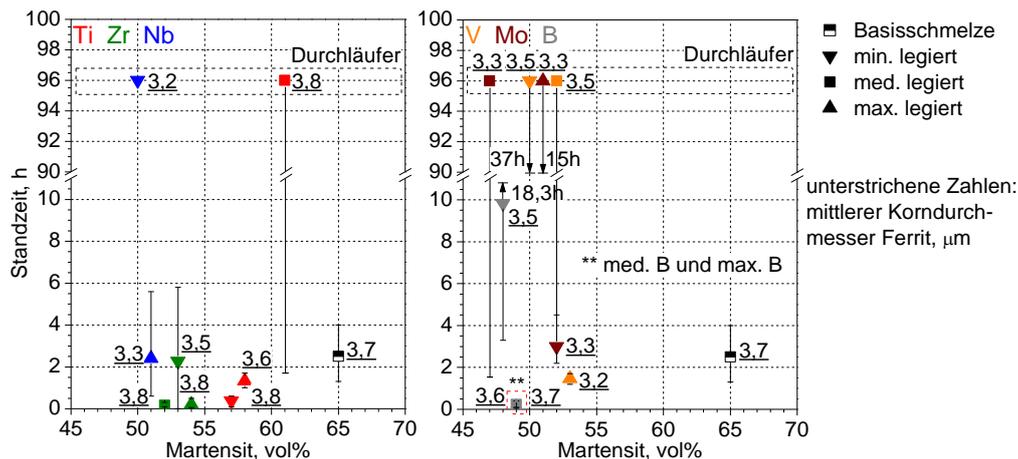


Abbildung 75: Standzeiten im Lochzugversuch (Beladezeit 10 min) mikrolegierter Stähle DP1200 abhängig vom Martensitanteil. „min.“, „med.“ bzw. „max.“ bedeutet Stahl mit minimalem, mittlerem bzw. maximalem Gehalt an Mikrolegierungselement.

In Abbildung 75 ist zusätzlich der mittlere Ferritkorndurchmesser der Stähle angegeben (unterstrichene Zahlenwerte). Der Ferritkorndurchmesser schwankt über alle Stähle DP1200 hinweg zwischen 3,2 µm und 3,8 µm. Bei den Stählen mit hohen Standzeiten liegt der Ferritkorndurchmesser ebenfalls zwischen 3,2 µm und 3,8 µm (vgl. Legierung mit 0,025 m% Niob- und Legierung mit 0,046 m% Titan) und deckt, ähnlich dem Martensitanteil, das gesamte Spektrum gemessener Ferritkorndurchmesser beim Stahl DP1200 ab. Es ist kein Trend zu erkennen, dass Stähle DP1200 mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch kleinere oder größere Ferritkorndurchmesser aufweisen. Eine Veränderung des Ferritkorndurchmessers kann daher nicht als Erklärung für die hohen Standzeiten bei bestimmten Stählen DP1200 angesehen werden.

5.3.5.4 Härteunterschied zwischen Ferrit und Martensit

Wie bereits in 5.2.1 angeführt, führen Begić-Hadžipašić et al. [68], Hilditch et al. [69], Ronevich et al. [72], Lovicu et al. [73] und Loidl und Kolk [174] die hohe Wasserstoffver-

sprödungsneigung der Dualphasenstähle auf die unterschiedliche Festigkeit von Martensit und Ferrit im Gefüge zurück. Ein nachfolgender Vergleich zwischen der Ferrit- und der Martensitfestigkeit der Stähle DP1200 verschiedener Legierungen gibt über eine etwaige Erhöhung der Standzeit durch einen verminderten Festigkeitskontrast Auskunft.

Nach Fischmeister und Karlsson [7] kann für die Abschätzung der Festigkeit eines grob-zweiphasigen Werkstoffes die von Tamura et al. [85 in 7] vorgeschlagene Mischungsregel herangezogen werden

$$\sigma = f_M \cdot \sigma_M + f_F \cdot \sigma_F \quad (113)$$

In (113) sind f_M und f_F die Volumenanteile vom Martensit bzw. Ferrit, σ_M und σ_F die Festigkeiten vom Martensit bzw. Ferrit, und σ ist die Gesamtfestigkeit (entspricht R_m). Die Gesamtfestigkeit ist aus Zugversuchen bekannt, die Volumenanteile wurden entsprechend Abbildung 75 gewählt. Für die Martensitfestigkeit wird davon ausgegangen, dass der Kohlenstoffgehalt im Martensit das entscheidende Maß für dessen Festigkeit ist. Die Martensitfestigkeitsbestimmung erfolgte durch ein Nachbilden der von Grange et al. [197] festgestellten Härtewerte HV für Martensit in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt („*as-quenched*“-Härtekurve in Abbildung 1 der Referenz [197], S. 1776) zwischen 0 m% Kohlenstoff und 0,4 m% Kohlenstoff mit folgendem Polynom

$$\text{HV} = 12390c^4 - 7822c^3 + 1628c^2 + 641c + 333, \quad (114)$$

siehe Abbildung 76. In (114) ist c der Kohlenstoffgehalt im Martensit in m%.

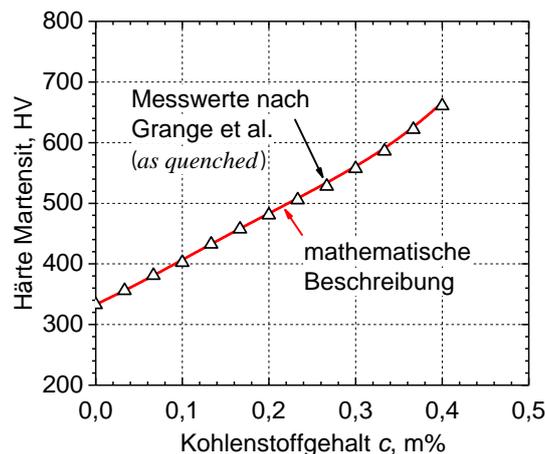


Abbildung 76: Martensithärte in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt nach Grange et al. [Abbildung 1 in 197, S. 1776] und mathematische Beschreibung der Messwerte mit (114).

Die Kohlenstoffgehaltbestimmung für Martensit erfolgte mit der Software „Thermo-Calc“, Datenbank „TCFE6“. Dafür wurde die Kohlenstoffmenge in der Austenitphase im thermodynamischen Gleichgewicht für jene Temperatur ermittelt, bei welcher der Massenanteil an

Austenit im System $\{\gamma, \alpha, \text{titan- bzw. vanadiumhaltige Ausscheidungsphase}\}$ dem Volumenanteil an Martensit entspricht. Mit der Martensithärte aus (114) (Umrechnung Härte HV in Festigkeit mit $\sigma_M \approx 3,38 \cdot \text{HV}$ [19]) kann mit (113) die Ferritfestigkeit berechnet werden.

In Tabelle 20 sind die mit der Abschätzung ermittelten Verhältnisse der Martensit- zu Ferritfestigkeit der untersuchten Stähle DP1200 angeführt. Bei den mikrolegierten Stählen DP1200 sind der Härteunterschied bzw. das σ_M/σ_F -Verhältnis geringer als beim nicht mikrolegierten Stahl DP1200. Die Erhöhung der Ferritfestigkeit bei den mikrolegierten Stählen DP1200 kann durch den Festigkeitszuwachs aufgrund feiner Ausscheidungen erklärt werden.

Tabelle 20: Parameter und Ergebnisse der Martensit- und Ferritfestigkeitsabschätzung ausgewählter Stähle DP1200.

	Nicht mikrolegiert	Ti 0,023 m%	Ti 0,046 m%	Ti 0,081 m%	V 0,048 m%	V 0,126 m%	V 0,166 m%
f_F , vol%	35	43	39	42	50	48	47
f_M , vol%	65	57	61	58	50	52	53
Kohlenstoff im Martensit, m%	0,242	0,274	0,248	0,252	0,283	0,262	0,245
σ_M , MPa	1.741	1.824	1.756	1.767	1.849	1.793	1.749
σ , MPa	1.232	1.208	1.200	1.228	1.209	1.238	1.239
σ_F , MPa	287	391	330	484	569	637	664
σ_M/σ_F	6,0	4,7	5,3	3,7	3,3	2,8	2,6

Dieser Festigkeitszuwachs $\Delta\sigma_{pr}$ hängt vom Volumenanteil f_{pr} an Ausscheidungsteilchen und deren Radius r_{pr} ab, $\Delta\sigma_{pr} \propto f_{pr}^{1/2}/r_{pr}$ [21, 60, 143]. Mit zunehmendem Mikrolegierungsgehalt steigt der Volumenanteil an feinen Teilchen, die Festigkeit wird erhöht. Dies bestätigt sich im σ_M/σ_F -Verhältnis der mikrolegierten Stähle DP1200, für die vanadiumlegierten Stähle DP1200 ist deutlich die Abnahme des σ_M/σ_F -Verhältnisses mit zunehmendem Vanadiumgehalt zu erkennen; auch bei den titanlegierten Stählen DP1200 stellt sich das geringste σ_M/σ_F -Verhältnis beim maximalen Titangehalt ein. Abbildung 77 zeigt die Standzeiten im Lochzugversuch abhängig vom σ_M/σ_F -Verhältnis der vanadium- und titanlegierten Stähle DP1200. Aus Abbildung 77 geht hervor, dass zwischen der Standzeiterhöhung im Lochzugversuch und dem σ_M/σ_F -Verhältnis keine Korrelation besteht. Der Stahl mit 0,046 m% Titan hat in Abbildung 77 das größte σ_M/σ_F -Verhältnis der mikrolegierten Stähle DP1200 und dennoch eine markant erhöhte Standzeit im Lochzugversuch. Auch bei den Stählen DP1200 mit 0,048 m% Vanadium bzw. 0,126 m% Vanadium sind die Standzeiten trotz des größeren σ_M/σ_F -Verhältnisses höher als beim Stahl DP1200 mit dem höchsten Vanadiumgehalt und dem geringsten σ_M/σ_F -Verhältnis. Offensichtlich ist eine Verringerung des Härteunterschiedes zwischen den Gefü-

gephasen im Stahl DP1200 keine hinreichende Erklärung für die erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch.

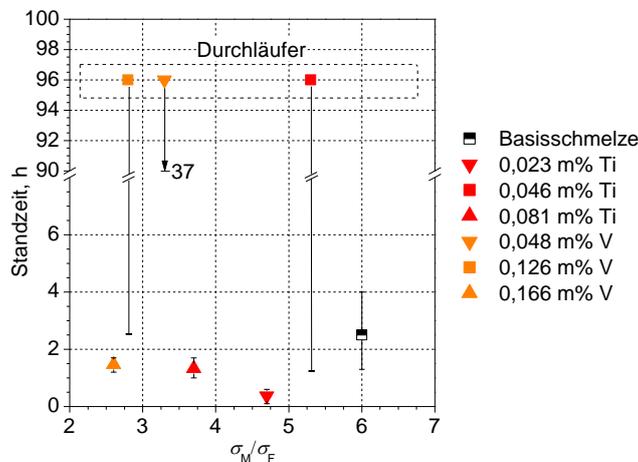


Abbildung 77: Standzeiten im Lochzugversuch (Beladezeit 10 min) der titan- und vanadiumlegierten Stähle DP1200 abhängig vom Martensit-Ferrit-Härteverhältnis aus Tabelle 20.

5.3.5.5 Diffusionskoeffizient unter reversibler Fallenwirkung

Eine naheliegende Ursache für die erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch mikrolegierter Stähle DP1200 könnte eine stark verminderte Wasserstoffdiffusion durch verstärkte reversible Fallenwirkung sein. Um festzustellen, ob ein deutlich verringerter Diffusionskoeffizient die Erklärung für die erhöhten Standzeiten ist, wurden zusätzlich an den Stählen DP1200 der Legierungen mit 0,025 m% Niob, 0,046 m% Titan und 0,126 m% Vanadium (Stähle mit stark erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch) Diffusionsmessungen unter dem Einfluss reversibler Fallen durchgeführt und mit den Diffusionskoeffizienten bei den Stählen DP1200 der Legierungen mit 0,05 m% Niob, 0,081 m% Titan und 0,166 m% Vanadium (Stähle mit geringen Standzeiten im Lochzugversuch) verglichen. Abbildung 78 a zeigt die Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten D_{eff} bei den Stählen DP1200 der oben genannten Legierungen und Abbildung 78 b die Standzeiten dieser Stähle im Lochzugversuch als Funktion von D_{eff} . In Tabelle 21 finden sich die Größen zur Arrhenius-Darstellung von D_{eff} . Bei 27 °C ist zu erkennen, dass die D_{eff} -Werte sowohl beider vanadium- als auch beider nioblegierter Stähle DP1200 nahezu ident und für die Stähle mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch kaum verringert sind. Bei den mit Titan legierten Stählen DP1200 ist der Unterschied für D_{eff} etwas größer, jedoch ist D_{eff} bei dem mit 0,046 m% Titan legierten Stahl (Stahl mit hoher Standzeit im Lochzugversuch) höher als bei dem titanlegierten Stahl mit geringen Standzeiten. Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten zeigt keine tendenzielle Verringerung bei den Stählen

DP1200 mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch. Eine Verminderung des Diffusionskoeffizienten durch verstärkte reversible Fallenwirkung kann daher als Ursache für die Standzeiterhöhung ausgeschlossen werden.

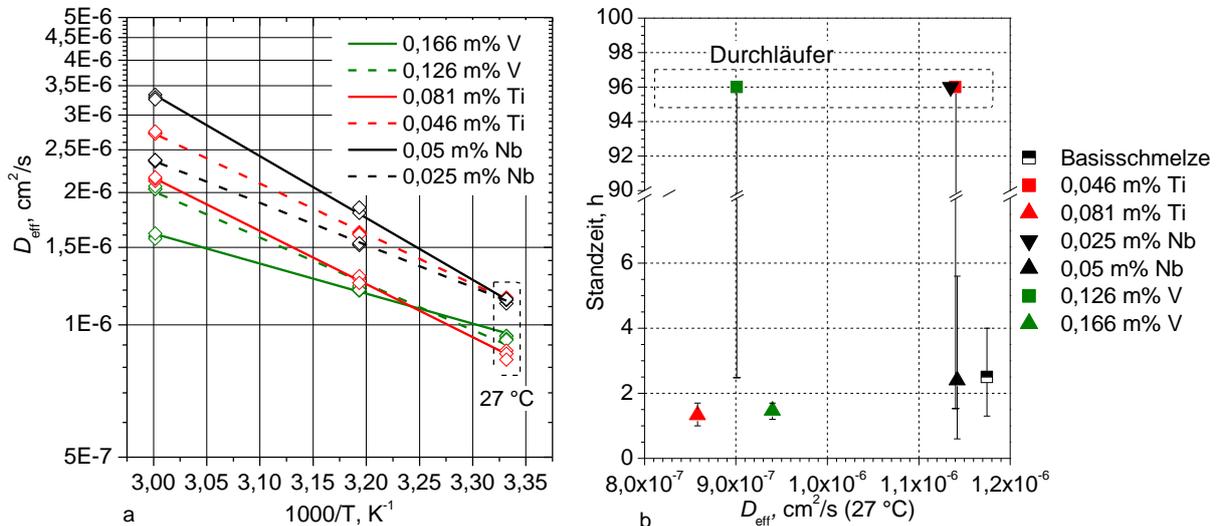


Abbildung 78: Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten bei Stählen DP1200 (a) und dazugehörige Standzeiten im Lochzugversuch bei Beladezeit 10 min (b).

Tabelle 21: Diffusionskoeffizient bei ausgewählten Stählen DP1200. \dagger Parameter für Arrhenius-Schreibweise $D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$. $R^2 =$ Bestimmtheitsmaß der Arrhenius-Geraden.

Legierung	D_{eff} , cm^2/s , 27°C	$D_0/10^{-4}$, cm^2/s \dagger	Q , kJ/mol \dagger	R^2
0,025 m% Nb	$11,3 \cdot 10^{-7}$	18	18,4	0,999
0,05 m% Nb	$11,4 \cdot 10^{-7}$	559	26,9	0,998
0,046 m% Ti	$11,4 \cdot 10^{-7}$	73	21,9	0,999
0,081 m% Ti	$8,6 \cdot 10^{-7}$	92	23,2	0,998
0,126 m% V	$9,0 \cdot 10^{-7}$	29	20,1	0,988
0,166 m% V	$9,4 \cdot 10^{-7}$	2	13,1	0,991

5.3.5.6 Ausscheidungen als irreversible Fallen

Für die Rissinitiation und das Risswachstum ist die Anreicherung einer kritischen Menge an Wasserstoff in Spannungsfeldern notwendig. Wie rasch und ob überhaupt eine kritische Wasserstoffkonzentration erreicht wird, hängt u. a. von D_{eff} und der Konzentration an diffusiblem Wasserstoff ab. In 5.3.5.5 wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient unter der Wirkung reversibler Fallen bei Stählen DP1200 mit hohen und geringen Standzeiten im Lochzugversuch nahezu ident ist. Entscheidend für die hohen Standzeiten bestimmter Stähle DP1200 könnte daher die unterschiedliche Menge an diffusiblem Wasserstoff in den Lochzugproben sein.

Um Informationen über den diffusiblen Wasserstoffanteil bei Raumtemperatur in den Lochzugproben zu erhalten, wurden von Stählen DP1200 mit hohen und geringen Standzeiten im Lochzugversuch Proben geschliffen, um Oxide zu entfernen, alkalisch gereinigt und mit den gleichen elektrochemischen Randbedingungen wasserstoffbeladen wie die Lochzugproben (Beladezeiten 10 min bzw. 30 min). Anschließend erfolgte eine Gesamtwasserstoffbestimmung. Eine Probe wurde unmittelbar nach der Wasserstoffbeladung gemessen (Referenzprobe), andere Proben wurden nach der Beladung für 15 min, 45 min und 105 min im Exsikkator bei Raumtemperatur gelagert, um durch Effusion den Gehalt an diffusiblem Wasserstoff zu verringern. Anschließend erfolgte eine Gesamtwasserstoffmessung. Die Differenzbildung des gemessenen Wasserstoffgehalts zur Referenzprobe ergibt die bei Raumtemperatur effundierte Menge an diffusiblem Wasserstoff. Eine größere effundierte Menge bedeutet eine höhere Menge an diffusiblem Wasserstoff in der Lochzugprobe.

Abbildung 79 a und b zeigen für mikrolegierte Stähle DP1200 nach 10 min bzw. 30 min Wasserstoffbeladung die Effusionsmengen nach verschiedenen Effusionszeiten. Deutlich ist zu sehen, dass die effundierte Wasserstoffmenge bei den Stählen innerhalb der Legierungen mit gleichem Mikrolegierungselement unterschiedlich ist; besonders ausgeprägt ist dies bei den molybdän- und vanadiumlegierten Stählen DP1200 nach 30 min Beladung erkennbar. In Abbildung 80 sind die Standzeiten der Lochzugproben abhängig von der effundierten Wasserstoffmenge nach 105 min Effusionszeit angeführt.

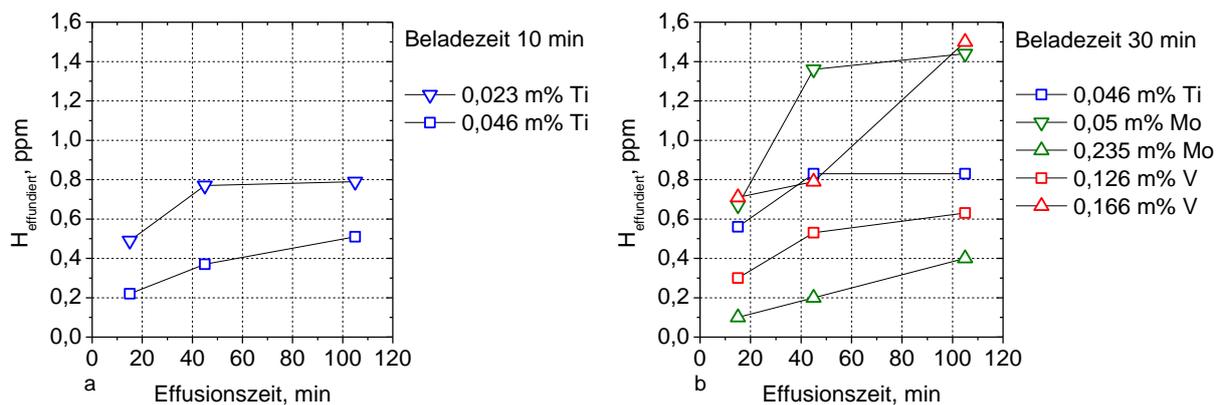


Abbildung 79: Effundierter Wasserstoff aus Stählen DP1200 nach der Lagerung für 15 min, 45 min und 105 min bei Raumtemperatur.

Ein Vergleich der Stähle innerhalb der Legierungen mit gleichem Mikrolegierungselement zeigt, dass die effundierten Wasserstoffmengen bei jenen Stählen mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch geringer sind. Wie in Abbildung 80 a ersichtlich, ist die effundierte Menge an Wasserstoff beim Stahl der Legierung mit 0,046 m% Titan nach 10 min Wasserstoffbeladung

dung, also für jenen Stahl mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch, geringer als beim Stahl der Legierung mit 0,023 m% Titan, welcher geringe Standzeiten aufweist. Der gleiche Trend ist für die unterschiedlich vanadium- und molybdänlegierten Stähle DP1200 in Abbildung 80 b und c für 30 min Beladezeit zu beobachten. Die Mengen an effundiertem bzw. diffusiblem Wasserstoff sind bei jenen Stählen mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch geringer. Mit zunehmender Wasserstoffbeladezeit steigen die Menge an diffusiblem Wasserstoff und damit auch die Versprödungsneigung. Dies zeigt bspw. ein Vergleich der diffusiblen Wasserstoffmengen nach 10 min und 30 min Beladezeit beim Stahl DP1200 der Legierung mit 0,046 m% Titan. Die effundierte Wasserstoffmenge nach 30 min Wasserstoffbeladung (Abbildung 79 b) ist im Vergleich zu 10 min Wasserstoffbeladung (Abbildung 79 a) erhöht; dementsprechend nimmt auch die Standzeit im Lochzugversuch deutlich ab (Abbildung 80 a im Vgl. zu d).

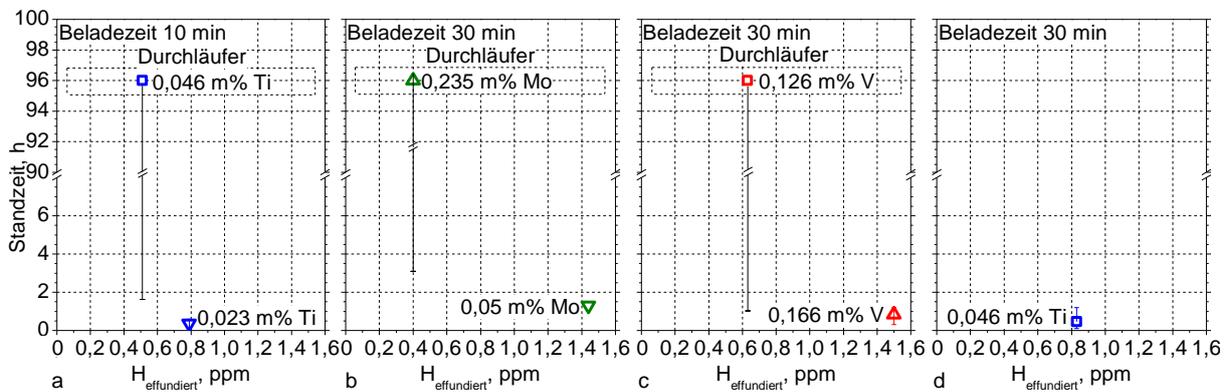


Abbildung 80: Standzeiten von Stählen DP1200 in Abhängigkeit der effundierten Wasserstoffmenge nach 105 min Lagerzeit.

Die Ursache für den geringeren diffusiblen Wasserstoffanteil bei bestimmten Mikrolegierungsgehalten wird auf eine verstärkte Bindung des Wasserstoffs durch als irreversible Fallen fungierende Ausscheidungen zurückgeführt. TEM-Untersuchungen (Spiradek-Hahn, K., und Brabetz, M., Montanuniversität Leoben, Alloy Development Group) an den Gefügen der drei titanlegierten Stähle DP1200 zeigten bimodale Größenverteilungen der Titanitride, Titankarbide und Titankarbonitride. Titankarbide liegen hauptsächlich als sehr feine Ausscheidungen mit einer Größe von wenigen Nanometern vor, wohingegen Titanitride und Titankarbonitride vorwiegend eine Größe von einigen Mikrometern aufweisen. Titankarbide weisen in den Gefügen der Stähle aller drei Legierungen eine ähnliche Größenverteilung auf (Abbildung 81), die Dichte ist jedoch beim Stahl der Legierung mit 0,046 m% Titan, also für jenen Stahl mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch, deutlich erhöht (Tabelle 22).

Wei und Tsuzaki [61] vermuten Titankarbide in α -Eisen bis zu einer Größe von 4 nm als kohärente Ausscheidungen. Zuzolge der Größenverteilung (Abbildung 81) liegen die feinen Titankarbide in allen drei titanlegierten Stählen DP1200 sowohl in kohärenter als auch in inkohärenter Form vor. Aufgrund der insgesamt größeren Dichte feiner Ausscheidungen beim Stahl mit 0,046 m% Titan kann vermutet werden, dass auch mehr teil- und inkohärente Ausscheidungen vorliegen. Für teilkohärentes Titankarbid berechneten Wei und Tsuzaki [61] eine Fallenthalpie von 48 kJ/mol, für inkohärentes Titankarbid ist der Wertbereich der Enthalpie in der Literatur groß; es werden Werte zwischen 60 kJ/mol bis 129 kJ/mol angegeben [58, 61, 62, 183] (siehe Tabelle 16). Aufgrund der hohen Bindungsenthalpie der teil- und inkohärenten Titankarbide dürften diese Ausscheidungen als irreversible Fallen fungieren. Es wird daher vermutet, dass im Stahl DP1200 der Legierung mit 0,046 m% Titan im Vergleich zu den anderen titanlegierten Stählen DP1200 mehr Titankarbide vorliegen, welche als irreversible Fallen wirken. Dies führt dazu, dass mehr eingebrachter Wasserstoff irreversibel abgebunden wird und der diffusible Anteil damit verringert ist.

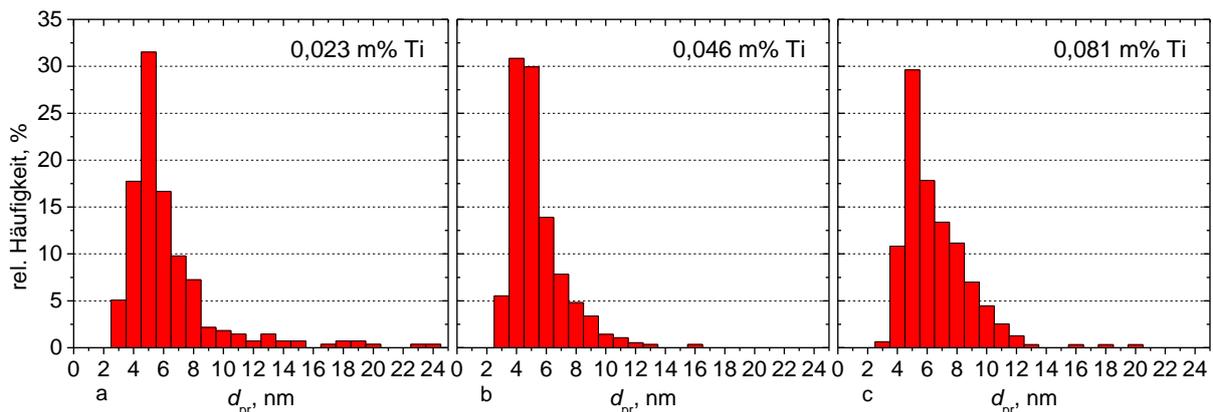


Abbildung 81: Häufigkeitsverteilung feiner Titankarbide in den Gefügen der drei titanlegierten Stähle DP1200; Daten: Spiradek-Hahn, K., und Brabetz, M., Montanuniversität Leoben, Alloy Development Group.

Neben der Dichte an feinen Titankarbiden unterscheidet sich auch der Zementitanteil in den Gefügen der drei titanlegierten Stähle DP1200: Der Stahl DP1200 mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch (Legierung mit 0,046 m% Titan) weist auch eine markant erhöhte Dichte an Zementit auf (Tabelle 22). Zusätzlich ist ein auffallend hoher Anteil an grobem Zementit (80 nm bis 800 nm) mit komplexen, polygonalen Formen als auch an lamellenartigem Zementit erkennbar (siehe Abbildung 82). Die hohe Dichte an Zementit findet sich vor allem entlang der Korngrenzen. Takai und Watanuki [133] untersuchten die Fallenwirkung von etwa 200 nm großen plattenähnlichen Zementitausscheidungen (bainitische Mikrostruktur) und von Zementitlamellen mit einer Größe von mehreren Mikrometern (perlitische Mikrostruktur). Für

die 200 nm großen Zementitplatten berechneten sie eine Fallenaktivierungsenthalpie von 23,4 kJ/mol, wohingegen für die langen Zementitlamellen eine Aktivierungsenthalpie von 65 kJ/mol ermittelt wurde.

Tabelle 22: Mittlere Größe und Dichte der Titankarbid in titanlegierten Stählen DP1200; Daten: Spiradek-Hahn, K., und Brabetz, M., Montanuniversität Leoben, Alloy Development Group.

Probe	mittlere Größe d_{pr} , nm	Dichte, $1/\mu\text{m}^2$	Zementitdichte	Lochzug Standzeit, h
0,023 m% Ti	$6,3 \pm 3,2$	403 ± 94	Gering	< 2
0,046 m% Ti	$5,7 \pm 1,9$	994 ± 240	Stark erhöht	Durchläufer
0,081 m% Ti	$6,5 \pm 2,2$	346 ± 201	Gering	< 2

Hingegen ergaben die Untersuchungen von Enos und Scully [191] an einem perlitischen Stahl für die Wasserstoffbindung an den Zementitlamellen eine Aktivierungsenthalpie von 20,8 kJ/mol, Choo und Lee [190] berechneten für die Phasengrenze Fe_3C /Ferrit eine Aktivierungsenthalpie von 18,4 kJ/mol. Hirth [62] gibt für Zementit eine wesentlich höhere Bindungsenthalpie von mehr als >84 kJ/mol an, was bedeutet, dass Zementit als irreversible Falle wirkt. Auch Hinotani et al. [77] vermuten Zementit je nach Vergrößerung als irreversible Falle. Zementit scheint offensichtlich, vermutlich je nach Größe, als reversible bzw. irreversible Falle zu fungieren. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der deutlich erhöhte Anteil an grobem Zementit im Gefüge des Stahls DP1200 mit 0,046 m% Titan neben den Titankarbiden für die irreversible Wasserstoffbindung verantwortlich ist und damit den diffusiblen Anteil verringert.

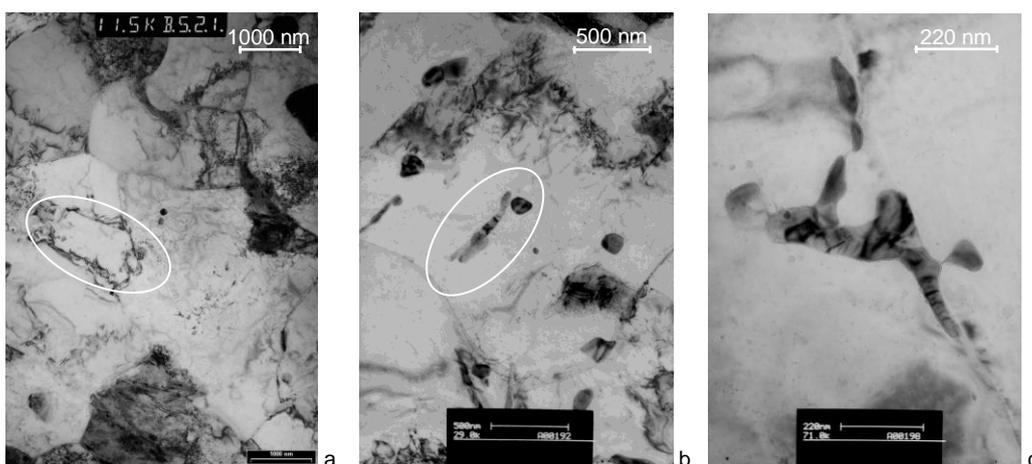


Abbildung 82: Zementit im Gefüge des Stahls DP1200 mit 0,046 m% Titan. a) Anhäufung von Zementitlamellen. b) einzelne Zementitlamelle. c) polygonaler Zementit; Daten: Spiradek-Hahn, K., und Brabetz, M., Montanuniversität Leoben, Alloy Development Group.

Ursache für hohe Standzeiten mikrolegierter Stähle DP1200: Bei den drei titanlegierten Stählen DP1200 korreliert eine größere Menge irreversibler Fallen infolge der Titankarbide mit der Abnahme der Menge an diffusiblem Wasserstoff. Als Ursache für die geringere Menge an diffusiblem Wasserstoff bzw. für die erhöhten Standzeiten bei mikrolegierten Stählen DP1200 wird eine größere Dichte irreversibler Fallen, hervorgerufen durch Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente, vermutet. Diese irreversiblen Fallen führen dazu, dass ein vermehrter Anteil des eingebrachten Wasserstoffs nichtdiffusibel ist. Zusätzlich wirken die irreversiblen Fallen je nach Besetzungsgrad, wie in 5.3.3 bereits gezeigt, auf die Wasserstoffdiffusion ein. Die tatsächliche Diffusivität $D_{\text{rev_irr}}$ in den Lochzugproben ist unter der Wirkung reversibler und irreversibler Fallen geringer als der gemessene Diffusionskoeffizient D_{eff} unter der Wirkung von reversiblen Fallen. Dies erhöht die Zeit bis zum Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration in Spannungsfeldern zusätzlich.

Entsprechend Tabelle 16 können Korngrenzen mitunter hohe Bindungsenergien für Wasserstoff aufweisen und als irreversible Fallen fungieren. Damit kann die Frage gestellt werden, ob neben den Ausscheidungen ein größerer Anteil an Korngrenzen eine vermehrte irreversible Abbindung des Wasserstoffs bei Stählen DP1200 hervorruft. Wie in 5.3.5.3 bereits gezeigt, besteht jedoch keine Korrelation zwischen dem Ferritkorndurchmesser der Stähle DP1200 und der Standzeit im Lochzugversuch. Jene Stähle DP1200 mit hohen Standzeiten im Lochzugversuch und geringerem diffusiblem Wasserstoffgehalt weisen kein feineres Korn bzw. keinen größeren Anteil an Korngrenzen auf.

Auch bei Stählen DP1200 mit bestimmten Molybdängehalten treten eine markante Abnahme des diffusiblen Wasserstoffgehalts und eine Zunahme der Standzeiten im Lochzugversuch auf, obwohl zufolge der Löslichkeitsprodukte keine Molybdänausscheidungen im Austenit gebildet werden und auch mit REM-Untersuchungen keine Molybdänausscheidungen nachgewiesen werden konnten. Mit REM-Untersuchungen konnte auch kein Zementit nachgewiesen werden, welcher, wie etwa beim Stahl mit 0,046 m% Titan, als zusätzliche irreversible Falle fungieren könnte. Eine Erklärung für den verminderten diffusiblen Wasserstoffanteil und damit das ausgezeichnete Standzeitverhalten der molybdänlegierten Stähle DP1200 bleibt damit offen.

Fehlender positiver Mikrolegierungseinfluss bei anderen Stahltypen: Ausscheidungen von Mikrolegierungselementen führen nur beim Stahltyp DP1200 zu erhöhten Standzeiten im Lochzugversuch; beim Stahltyp TM1400, CP1400 und CP1200 sind keine Standzeiterhöhungen zu erkennen. Wie in 4.2 und 5.3.2.2 gezeigt, kommt es bei nahezu keiner Legierung, mit Ausnahme der Legierungen mit Vanadium, beim Einstellen der vier Stahltypen zum Auflösen

großer Mengen an Ausscheidungen, welche beim Erstarren, Warmwalzen und Abkühlen der Warmwalzstreifen gebildet wurden. Die Gleichgewichtstemperaturen der Ausscheidungen (mit Ausnahme von Vanadiumkarbid des Typs VC) sind weit höher als die gewählte Austenitierungstemperatur. Folglich liegen in allen vier Stahltypen die Ausscheidungen in ähnlicher Größe und Menge vor. Die irreversible Fallenwirkung von Ausscheidungen ist damit in den Gefügen aller vier Stahltypen einer Legierung nahezu gleich. Warum bei vermutlich gleicher Menge an irreversiblen Fallen in den Gefügen der vier Stahltypen eine deutliche Standzeiterhöhung im Lochzugversuch nur beim Stahltyp DP1200 festzustellen ist, lässt sich aus der größeren Prüflast für die Stahltypen TM1400, CP1400 und CP1200 im Lochzugversuch ableiten. Bei diesen Stahltypen verringern die Ausscheidungen im Gefüge durch ihre irreversible Fallenwirkung den diffusiblen Wasserstoffanteil, aufgrund der deutlich größeren Prüflast bei den Stahltypen TM1400, CP1200 und CP1400 (siehe Tabelle 15) treten bei diesen Stählen jedoch lokal höhere Spannungen auf. Dies führt vermutlich dazu, dass selbst bei verringertem diffusiblem Wasserstoffgehalt kritische Wasserstoffkonzentrationen an Orten hoher Spannung rasch erreicht werden. Die Verringerung des diffusiblen Wasserstoffanteils durch irreversible Fallen ist bei diesen Stahltypen zu gering, um eine Rissbildung bzw. ein Risswachstum zu verhindern oder markant hinauszuzögern.

Fehlender positiver Mikrolegierungseinfluss bei HEE-Versuchen: Konträr zu den Lochzugversuchen zeigt der Stahl DP1200 bei Bügelprobenversuchen legierungsunabhängig die größte Versprödungsneigung, und positive Einflüsse infolge Mikrolegierens sind entgegen den Lochzugversuchen nicht zu erkennen. Die Ursache dafür ist vermutlich der unterschiedliche Wasserstofffluss in HEE-Proben im Vergleich zu IHE-Proben. Bei den Bügelproben bildet sich kontinuierlich Wasserstoff unmittelbar an Mikrorissen bzw. im Nahbereich der Spannungszone der Risspitze (Vergleich IHE und HEE, 2.3.2 sowie 2.3.3). Wasserstoff muss nicht wie bei Lochzugproben über weite Diffusionsstrecken in Gebiete hoher Spannung diffundieren um dort aufzukonzentrieren, sodass Schädigungsprozesse wirksam werden können. Der an Mikrorissflanken adsorbierte Wasserstoff wird zwar teilweise an irreversiblen Fallen abgebunden (Abbildung 83), durch die kurzen Diffusionswege zwischen dem Bereich der Wasserstoffbildung an der Oberfläche und dem Verzerrungsfeld der Risspitze liegt bei Bügelproben aber innerhalb kurzer Zeit ausreichend diffusibler Wasserstoff im Verzerrungsfeld vor, um den Riss wachstumsfähig zu machen. Irreversible Fallen zur Verringerung der Versprödungsneigung spielen daher vorwiegend bei Internal Hydrogen Embrittlement eine Rolle, bei Hydrogen Environment Embrittlement ist die Wirkung irreversibler Fallen unbedeutend.

Zusätzlich zur Wasserstoffbildung unmittelbar an Mikrorissen ist die hydrostatische Spannung an der äußeren Randfaser bei Bügelproben höher als an der Kerbe von Lochzugproben.

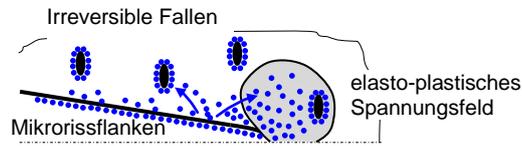


Abbildung 83: Anreicherung von Wasserstoff in der plastischen Zone von Mikrorissen in Bügelproben.

Mit den gleichen Materialparametern wie für die Simulation der Spannungen an Bügelproben (siehe 5.3.4) wurden die Spannungen an einer Lochzugprobe des Stahls DP1200 mit 0,05 m% Niob auf der Basis finiter Elemente nachgebildet (elasto-plastisch mit zweidimensionaler, symmetrischer Modellbildung durch Vierpunktelemente, Softwarepaket „Abaqus/Standard 6.11-1“, voestalpine Stahl GmbH, Umformtechnik, Till, E.). Wie in Abbildung 84 ersichtlich, ist die Vergleichsspannung nach von Mises an der äußeren Randfaser der Bügelprobe etwa gleich hoch wie an der Kerbe der Lochzugprobe, die hydrostatische Spannung ist aber etwa doppelt so hoch wie bei der Lochzugprobe. Vermutlich ist die hydrostatische Spannung im Verzerrungsfeld von Mikrorissen an der Oberfläche von Bügelproben ebenfalls höher als bei Lochzugproben; damit ist bei Bügelproben auch die kritische Wasserstoffkonzentration für Risswachstum geringer. Aufgrund der unmittelbar am Riss stattfindenden Wasserstoffbildung und der verringerten kritischen Konzentration ist die Zeit, bis der Riss wachstumsfähig wird, bei Bügelproben im Vergleich zu Lochzugproben verkürzt.

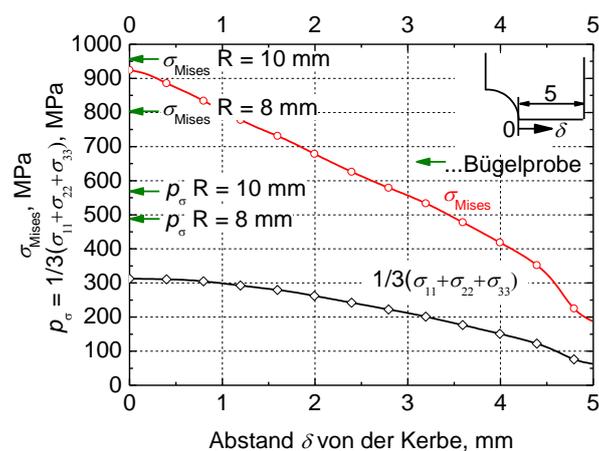


Abbildung 84: Vergleichsspannung nach von Mises σ_{Mises} und hydrostatische Spannung p_σ an der Lochzugprobe des Stahls DP1200 mit 0,05 m% Niob in Abhängigkeit des Abstands von der Kerbe und σ_{Mises} sowie p_σ an der äußeren Randfaser von Bügelproben mit Biegeradius 8 mm und 10 mm gleichen Materials.

5.3.6 Nachteilige Wirkung grober Ausscheidungen

Mit Ausnahme des Stahls DP1200 scheinen Mikrolegierungselemente bei keinem Stahltyp eine relevante Verringerung der IHE- und HEE-Versprödungsneigung hervorzurufen. Teilweise kommt es mit zunehmendem Mikrolegierungselementgehalt zu einer Abnahme der Standzeiten in IHE- und HEE-Versuchen; dies ist vor allem bei den mit Titan und Zirkon legierten Stählen gut zu erkennen. Eine mögliche Ursache für die Zunahme der Versprödungsneigung bei mikrolegierten Stählen sind grobe Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente. Dass grobe Ausscheidungen Rissinitiierungsstellen sind, wurde bereits in 5.1.1 mit fraktographischen Untersuchungen gezeigt. Unter makroskopischen Spannungen wirken grobe Ausscheidungen als innere Kerben im Gefüge und erhöhen lokal die mikroskopische Spannung. Durch die Wasserstoffanreicherung in diesen lokalen Spannungsfeldern kommt es zur Rissbildung [74, 75, 158].

Abbildung 85 a zeigt die wasserstoffinduzierte Rissbildung um ein Titankarbonitrid mit einer Größe von etwa $5\ \mu\text{m}$ in einer Lochzugprobe. Um die Ausscheidung liegt eine Sprödbruchinsel mit charakteristischen Wasserstoffbruchmerkmalen vor (siehe 5.1.2), mit zunehmendem Abstand von der Ausscheidung geht der Bruch in die duktile Form über. Schiffe an ausgelagerten Bügelproben zeigten, dass sich in HEE-Versuchen wasserstoffinduzierte Risse an Ausscheidungen bilden (Abbildung 85 b und c und Abbildung 86). Offensichtlich kommt es bei den HEE-Versuchen nicht nur zum Wachstum von Mikrorissen an der Oberfläche, sondern auch zur inneren Rissbildung durch Wasserstoffanreicherung um Ausscheidungen.



Abbildung 85: a) Inselartige Sprödbruchfläche um eine Ti(CN)-Ausscheidung an einer Lochzugprobe, Stahl DP1200, b) Wasserstoffinduzierter Riss in einer Bügelprobe ausgehend von einer Ti(CN)-Ausscheidung, $\varepsilon_t = 3,9\%$, Stahl CP1400, c) Wasserstoffriss in einer Bügelprobe, ausgehend von einer ZrN-Ausscheidung, $\varepsilon_t = 4\%$, Stahl DP1200.

Grobe Ausscheidungen liegen oftmals zerbrochen im Gefüge vor (Abbildung 86 a). Die Risse in den Ausscheidungen wirken ähnlich wie Mikrorisse im Gefüge, induzieren Kerbspannungen (Abbildung 86 b) und können als Rissinitiierungsstellen fungieren. An Schliften versagter

Bügelproben wurde festgestellt, dass von zerbrochenen Ausscheidungen unter Wasserstoffeinfluss Risse ausgehen (Abbildung 86 c). REM-Untersuchungen an den titan- und zirkonlegierten Stählen zeigten mit zunehmendem Mikrolegierungsgehalt eine höher werdende Dichte grober Ausscheidungen. Bei diesen Stählen korreliert die Zunahme der Menge grober Ausscheidungen bei steigendem Mikrolegierungselementgehalt mit der Abnahme der Standzeit in IHE- und HEE-Versuchen. Die Ursache für die gesteigerte Versprödungsneigung mit zunehmendem Mikrolegierungsgehalt wird daher auf eine größere Anzahl an groben Ausscheidungen im Gefüge zurückgeführt. Es scheint so zu sein, dass mit zunehmender Dichte an groben Ausscheidungen die Zeit zum Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung um Ausscheidungen abnimmt. Je mehr grobe Ausscheidungen vorliegen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass in kurzer Zeit in einem Spannungsfeld um eine Ausscheidung durch Diffusion eine kritische Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung erreicht wird.

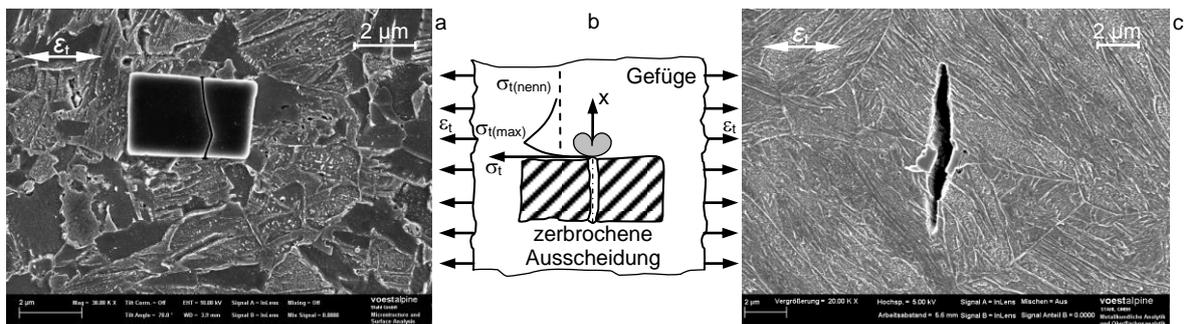


Abbildung 86: a) Zerbrochene Ti(CN)-Ausscheidung in einer Bügelprobe, Stahl CP1400, b) Kerbwirkung einer zerbrochenen Ausscheidung, c) Wasserstoffriss in einer Bügelprobe ausgehend von einer zerbrochenen ZrN-Ausscheidung, $\varepsilon_t = 4\%$, Stahl TM1400.

Die mit REM-Untersuchungen festgestellte Zunahme an groben Ausscheidungen mit steigendem Mikrolegierungsgehalt wird nachfolgend anhand thermodynamischer Phasenmengenberechnungen am Beispiel der Legierungen mit Titan bestätigt. Mit der Software „ThermoCalc“, Datenbank „TCFE6“, wurde der Massenanteil an Titankarbonitrid in Abhängigkeit der Abkühltemperatur ermittelt. In Abbildung 87 sind der Massenanteil und die Zusammensetzung der Ausscheidungsphase angegeben. Die Titankarbonitride bilden sich bereits in der Schmelze (Abbildung 87 a). Anfänglich bestehen die Ausscheidungen vorwiegend aus Titan und Stickstoff. Alle drei Legierungen mit Titan enthalten überstöchiometrische Titanmengen bezogen auf den Stickstoffgehalt. Bei hoher Temperatur kommt es zu einer Anreicherung der Ausscheidungen mit Titan und Kohlenstoff, der Stickstoffmassenanteil sinkt (Abbildung 87 b), die gebildeten Titankarbonitride werden zu groben Karbonitriden. Deutlich ist zu sehen (Abbildung 87 a), dass der Anteil an Titankarbonitriden und damit an groben Ausscheidungen

mit zunehmendem Titangehalt steigt, was mit den Erkenntnissen der REM-Untersuchungen einhergeht. Die Ausbildung der Titankarbonitride ist für alle Titangehalte bei etwa 1000 °C abgeschlossen. Damit kommt es im Labor-Stoßofen bzw. beim Warmwalzen (1100 °C) und Austenitisieren zur Gefügeeinstellung (850 °C) kaum mehr zum Auflösen grober Karbonitride. Die Menge an groben Ausscheidungen wird daher beim Abkühlen des Schmelzgutes festgelegt; die Dichte grober Ausscheidungen ist in den Gefügen der vier Stahltypen ähnlich. Dies erklärt, warum alle vier Stahltypen mit zunehmendem Mikrolegierungsgehalt versprödungsanfälliger werden.

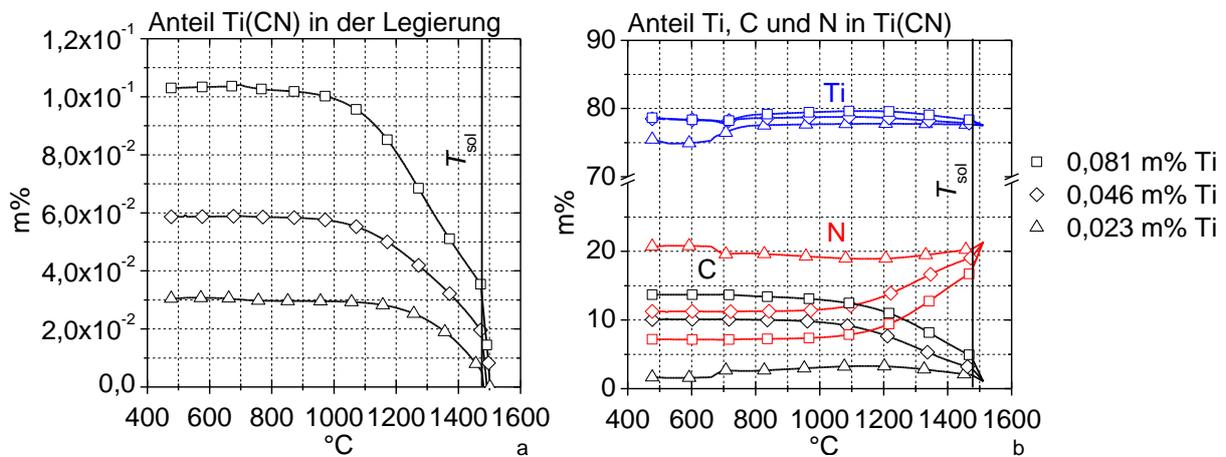


Abbildung 87: a) Temperaturabhängiger Massenanteil der Ti(CN)-Ausscheidung unter Gleichgewichtsbedingungen in den drei Legierungen mit Titan. b) Temperaturabhängiger Massenanteil von Titan, Kohlenstoff und Stickstoff im ausgeschiedenen Titankarbonitrid der drei Legierungen mit Titan. T_{sol} = Solidustemperatur.

Grobe Ausscheidungen im Stahl DP1200 mit hohen IHE-Standzeiten: Bei den Stählen DP1200 mit bestimmten Gehalten an Niob, Vanadium und Titan, welche im Lochzugversuch durch verringerten diffusiblen Wasserstoffgehalt hohe Standzeiten aufweisen (siehe 5.3.5.6), liegen neben feinen auch grobe Ausscheidungen vor. Vermutlich ist bei diesen Stählen die Mengenverteilung an groben und feinen Ausscheidungen im Gefüge so, dass die Abnahme des diffusiblen Wasserstoffgehalts bedeutender ist als die nachteilige Wirkung grober Ausscheidungen. Durch die irreversible Fallenwirkung der feinen Ausscheidungen, welche keine relevanten Kerbspannungen initiieren, liegt wenig diffusibler Wasserstoff vor, der in Spannungsfeldern grober Ausscheidungen aufkonzentrieren kann. Die Zeit, bis in Kerbspannungsfeldern großer Ausscheidungen eine kritische Konzentration erreicht wird, ist dadurch erhöht.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wasserstoffversprödungsneigung von vier hochfesten Stählen (zwei Komplexphasen-, ein Dualphasenstahl und ein Stahl mit einem Gefüge aus angelassenem Martensit) mit Festigkeiten von 1200 MPa bzw. 1400 MPa untersucht. Analysiert wurden der Einfluss von Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente Titan, Zirkon, Niob, Vanadium und Bor sowie die Wirkung von Molybdän als Substitutionsatom auf die Versprödungsresistenz dieser vier Stähle und auf die Wasserstoffdiffusion in den Gefügen der Stähle. Die Charakterisierung der Versprödungsneigung erfolgte mit Standzeitversuchen an wasserstoffbeladenen, lochgekerbten Proben (IHE) sowie mit umgeformten Bügelproben durch Auslagerung in einem wasserstoffbildenden Medium (HEE). Die Diffusionsmessungen zur Bestimmung der Diffusivität sowie der Dichte und Energie reversibler Fallen wurden an einer elektrochemischen Doppelzelle durchgeführt. Mit Schnell- und Langsamzugversuchen konnte die Bedeutung der Belastungsgeschwindigkeit und der Diffusion für die wasserstoffbedingte Veränderung mechanischer Kennwerte dargestellt werden. Die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Fraktographische Untersuchungen zeigten, dass durch die Anreicherung von Wasserstoff in Spannungsfeldern von Mikrorissen an der Oberfläche und von Kerben im Gefüge ein wasserstoffbedingtes Versagen eintritt. Proben versagen unter Wasserstoffeinfluss sowohl durch das erleichterte Wachstum von Mikrorissen als auch durch Rissbildung um Einschlüsse und Ausscheidungen. Die Bruchflächen wasserstoffbeladener Proben weisen charakteristische Merkmale auf, wie Glattbruchflächen, duktile Ausziehungen, Aufklaffungen und Stufen. Aus einem Vergleich mit verschiedenen in der Literatur bekannten Schädigungsarten

gungsmechanismen zur Beschreibung dieser Bruchmerkmale lässt sich ableiten, dass vermutlich eine Kombination aus wasserstoffbedingt erleichterter Versetzungsbewegung (HELP-Mechanismus) und Dekohäsion zum Versagen führt [198, 199].

- Große Belastungsgeschwindigkeiten scheinen bei den in dieser Arbeit gewählten Wasserstoffbeladebedingungen unmittelbar nach der Wasserstoffbeladung keinen Abfall mechanischer Kennwerte hervorzurufen. Bei hohen Dehnraten (20 s^{-1}) ist die spannungsgetriebene Diffusion zur Anreicherung in Spannungsfeldern von Kerben im Gefüge und von Mikro-
rissspitzen viel langsamer als die Zunahme der mechanischen Spannungen. Anders ist dies bei kleinen Dehnraten ($1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), bei welchen Zeit zur spannungsgetriebenen Anreicherung von Wasserstoff in Spannungsfeldern besteht. Bei geringen Dehnraten kommt es zu einem deutlichen Abfall mechanischer Kennwerte durch Wasserstoff. Es bestätigt sich, dass die Wasserstoffversprödung ein diffusionskontrollierter Prozess ist und eine Schädigung durch Wasserstoff nur dann auftritt, wenn ausreichend Zeit zur Diffusion und zur Anreicherung in Spannungsfeldern besteht [198, 199].
- Die Standzeitversuche zur Charakterisierung der IHE- und HEE-Versprödungsneigung zeigten, dass in beiden Festigkeitsklassen jeweils die Komplexphasenstähle (CP1200 bzw. CP1400) eine höhere Versprödungsresistenz aufweisen als der Dualphasenstahl (DP1200) bzw. der Stahl mit dem Gefüge aus angelassenem Martensit (TM1400). Bei den Gefügen der Komplexphasenstähle ist der Diffusionskoeffizient am geringsten, der Diffusionskoeffizient nimmt in der Folge $D_{\text{eff[TM1400]}} > D_{\text{eff[DP1200]}} > D_{\text{eff[CP1200/CP1400]}}$ ab. Neben mikromechanischen Einflüssen scheint der Diffusionskoeffizient die Versprödungsresistenz zu bestimmen. Zwischen der Versprödungsneigung der Stähle und den Diffusionskoeffizienten bei den Gefügen besteht eine Korrelation – je höher die Wasserstoffdiffusivität im Gefüge des Stahls, desto versprödungsanfälliger ist der Stahl [200, 201].
- Die Gefügeabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lässt darauf schließen, dass mit zunehmender Komplexität des Gefügebauaufbaus der Diffusionskoeffizient sinkt. Gefüge von Komplexphasenstählen weisen eine deutlich größere Vielfalt an reversiblen Fallen auf als Gefüge von Dualphasenstählen oder aus angelassenem Martensit. Die größere Vielfalt an reversiblen Fallen geht bei den Gefügen der Komplexphasenstähle vermutlich mit einer größeren Dichte höherenergetischer Fallen als beim Gefüge des Dualphasenstahls oder angelassenem Martensit einher, was die Diffusivität verringert [201].
- Ausscheidungen der Mikrolegierungselemente Niob, Vanadium, Bor, Zirkon und Titan und auch Molybdän-Substitutionsatome verringern den Diffusionskoeffizienten bei den untersuchten Gefügen nicht generell. Je nach Gefüge und Mikrolegierungselement kommt es

zu einer geringfügigen Erhöhung oder Verringerung der Diffusivität. Bei den komplexen Mikrostrukturen der in dieser Arbeit untersuchten Stähle ist die Fallenwirkung von Ausscheidungen und Substitutionsatomen offensichtlich von untergeordneter Bedeutung. Die mikrolegierungsbedingte Veränderung der Mengenverteilung unterschiedlicher gefügespezifischer reversibler Fallen (wie bspw. Korngrenzen, Substrukturen des Martensits und Bainits, Phasengrenzen usw.) ist bedeutender als das zusätzliche Einbringen reversibler Fallen durch Ausscheidungen oder Substitutionsatome [201].

- Das Mikrolegieren beeinflusst die Ausbildung der Mikrostruktur und damit die mechanischen Kennwerte des Stahls und die Wasserstoffdiffusivität im Gefüge. Ein Vergleich der IHE- und HEE-Ergebnisse mit den gemessenen Diffusionskoeffizienten zeigt, dass aus der mikrolegierungsbedingten Veränderung der Diffusivität oder der mechanischen Kennwerte allein keine Aussage über die Versprödungsneigung abgeleitet werden kann. Werden Stähle bis zu ihrer Streckgrenze mechanisch belastet, so bedeutet eine geringere Streckgrenze bzw. Prüflast nicht generell eine Verringerung der Versprödungsneigung. Gleichmaßen geht eine mikrolegierungsbedingte Verringerung der Diffusivität im Gefüge nicht immer mit geringerer Versprödungsneigung des Stahls einher. Positive Effekte, wie ein verringerter Diffusionskoeffizient oder eine höhere Dichte irreversibler Fallen durch das Mikrolegieren, können durch nachteilige Effekte, wie die Kerbwirkung grober Ausscheidungen, kompensiert werden. Um verschiedene Stähle nach ihrer Versprödungsneigung zu charakterisieren, sind mechanische Versuche unerlässlich.
- Das Mikrolegieren führt bei den Komplexphasenstählen und beim Stahl mit dem Gefüge aus angelassenem Martensit zu keiner relevanten Verringerung der Versprödungsneigung, jedoch ergeben bestimmte Niob-, Titan-, Vanadium und Molybdängehalte beim Dualphasenstahl in Lochzugversuchen eine deutliche Standzeiterhöhung. Die Ursache dafür scheint eine vermehrte Bindung des eingebrachten Wasserstoffs an irreversible Fallen durch Ausscheidungen zu sein. Damit ist der Anteil des diffusiblen Wasserstoffs verringert, und die Zeit, bis an Orten hoher Spannung eine kritische Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung bzw. zum Risswachstum erreicht wird, ist erhöht. Warum es auch bei den molybdänlegierten Dualphasenstählen, wo Molybdän als Substitutionsatom und nicht in Form von Ausscheidungen vorliegt, zur Abnahme der Menge an diffusiblem Wasserstoff und zu einer deutlichen Standzeiterhöhung kommt, bleibt offen.
- Vor allem bei den mit Titan und Zirkon legierten Stählen kommt es mit zunehmendem Mikrolegierungselementgehalt zur Abnahme der Standzeiten in IHE- und HEE-Versuchen. Eine Erhöhung des Mikrolegierungsgehalts führt zur Ausbildung einer größeren Menge

grober Ausscheidungen. Fraktographische Untersuchungen und Schliffe an wasserstoffbeladenen Proben zeigten, dass grobe Ausscheidungen als innere Kerben im Gefüge bevorzugte Rissinitiierungsstellen sind. Je mehr grobe Ausscheidungen vorliegen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, in kurzer Zeit im Spannungsfeld einer Ausscheidung eine kritische Wasserstoffkonzentration zur Rissbildung zu erreichen [200].

Literaturverzeichnis

- [1] ENGL, B., DREWES, E. J., und STICH, G., 1997, „Eigenschaften und Anwendung von höherfesten Mehrphasenstählen“, *Stahl und Eisen*, **117**(10), S. 67-69
- [2] MA, M., und YI, H., 2011, “Lightweight car body and application of high strength steels“, *Advanced Steels*, S. 187-198
- [3] STIASZNY, P., PICHLER, A., TRAGL, E., SPINDLER, H., SZINYUR, J., und PIMMINGER, M., 2001, „Höher- und höchstfeste Feinbleche: Legierungsdesign, Herstellrouten, Eigenschaften“, *Proceedings, Fügen von Stahlwerkstoffen*, München, März 2001, S. 21-53
- [4] PICHLER, A., TRAIT, S., ARNOLDNER, G., STIASZNY, P., BLAIMSCHEIN, M., und WERNER, E., 2003, “High-strength hot-dip galvanized steel grades: a critical comparison of alloy design, line configuration and properties“, *Iron and Steelmaker*, **30**, S. 21-31
- [5] STIASZNY, P., PICHLER, A., SPINDLER, H., und TRAGL, E., 2000, “Hot dip galvanised high-strength steel grades for the automotive industry“, *Proceedings, Galvanised steel sheet forum – automotive*, London, Mai 2000, S. 7-16
- [6] ASHBY, M. F., 1969, “The deformation of plastically non-homogeneous materials“, *Philosophical Magazine*, **21**, S. 399-424
- [7] FISCHMEISTER, H., und KARLSSON, B., 1977, „Plastizitätseigenschaften grob-zweiphasiger Werkstoffe“, *Zeitschrift für Metallkunde*, **67**, S. 311-312
- [8] PICHLER, A., HRIBERNIG, G., TRAGL, E., ANGERER, R., RADLMAYR, K., SZINYUR, J., TRAIT, S., WERNER, E., und STIASZNY, P., 1999, “Aspects of the production of dual-phase and multi-phase steel strips“, *Proceedings, 41th Mechanical Working and Steel Processing Conference*, Vol. 37, Baltimore, Oktober 1999, Iron & Steel Society, Warrendale, S. 37-60
- [9] PICHLER, A., TRAIT, S., TRAGL, E., HEBESBERGER, T., WALCH, C., ARNOLDNER, G., BLAIMSCHEIN, M., und WERNER, E., 2003, “Advanced high-strength steel grades, an opportunity for mass reduction, a challenge for processing“, *Proceedings, Werkzeugstahl Symposium, Werkzeuge für die Verarbeitung höherfester Werkstoffe*, Böhler Düsseldorf, November 2003, S. 1-17
- [10] PICHLER, A., TRAIT, S., HEBESBERGER, T., STIASZNY, P., und WERNER, E., 2007, “Processing of thin sheet multiphase steel grades“, *Steel Research International*, **78**(3), S. 216-223
- [11] PICHLER, A., HEBESBERGER, T., TRAIT, S., TRAGL, E., KURZ, T., KREMPASZKY, C., TSIPOURIDIS, P., und WERNER, E., 2005, “Advanced high strength thin sheet grades: improvement of properties by microalloying assisted microstructure control“, *Proceedings, International symposium on Niobium microalloyed sheet steel for automotive applications*, Araxa, Dezember 2005, S. 245-273
- [12] LIEDL, U., TRAIT, S., und WERNER, E.A., 2002, “An unexpected feature of the stress-strain diagram of dual-phase steel“, *Computational Materials Science*, **25**, S. 122-128
- [13] HEBESBERGER, T., PICHLER, A., PAULI, H., und RITSCH, S., 2008, “Dual-phase and complex-phase steels: AHSS material for a wide range of applications“, *Proceedings, SCT2008, International conference on steels in cars and trucks*, Wiesbaden, Juni 2008, S. 456-463
- [14] PICHLER, A., HEBESBERGER, T., TRAGL, E., TRAIT, S., FADERL, J., ANGELI, G., und KÖSTERS, K., 2005, “Processing hot-dip galvanized AHSS grades: a challenging task“, *Proceedings, SCT2005, International conference on steels in cars and trucks*, Wiesbaden, Juni 2005, S. 393-400

- [15] HEBESBERGER, T., PICHLER, A., WALCH, C., BLAIMSCHEIN, M., und SPIRADEK-HAHN, K., 2005, "Cold-rolled complex-phase steels: AHSS material with remarkable properties", *Proceedings, SCT2005, International conference on steels in cars and trucks*, Wiesbaden, Juni 2005, S. 57-64
- [16] ENGL, B., GERBER, T., und MASARCZYK, P., 1997, „Werkstoff- und Anwendungseigenschaften von Mehrphasenstählen unter besonderer Berücksichtigung der höchstfesten Complexphasenstähle“, *Stahl*, **5**, S. 20-23
- [17] BHATTACHARYA, D., 2011, "Metallurgical perspectives on advanced sheet steels for automotive applications", *Advanced Steels*, S. 163-175
- [18] HONEYCOMBE, R. W. K., und BHADOSHIA, H. K. D. H., 1995, "Steels. Microstructure and properties", 2. Auflage, Hodder Headline PLC, London
- [19] BARGEL, H. J., und SCHULZE, G., 2008, „Werkstoffkunde“, 10. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- [20] HORNBOGEN, E., und WARLIMONT, H., 2006, „Metalle. Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen“, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- [21] DE COOMAN, B. C., SPEER, J. G., PYSHMINTSEV, I. Y., und YOSHINAGA, N., 2007, "Materials design – the key to modern steel products", GRIPS media GmbH, Bad Harzburg
- [22] MABHO, N., 2010, "Determination of diffusible and total hydrogen concentration in coated and uncoated steel", Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Fakultät Chemie
- [23] MAAß, P., und PEIBKER, P., 2008, „Handbuch Feuerverzinken“, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [24] SCHLÜTER, T., 2001, „Wasserstoffaufnahme während des Beizens und des Glühens von warmgewalztem Stahlband vor der Feuerverzinkung“, Dissertation, Universität Dortmund, Fortschritt-Berichte VDI, **5(634)**, Düsseldorf, VDI Verlag
- [25] ĆWIEK, J., 2010, "Prevention methods against hydrogen degradation of steel", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **31(1)**, S. 214-221
- [26] BLUMENAU, M., BARNOUSH, A., THOMAS, I., HOFMANN, H., und VEHOFF, H., 2011, "Impact of selective oxidation during inline annealing prior to hot-dip galvanizing on Zn wetting and hydrogen-induced delayed cracking of austenitic FeMnC steel", *Surface & Coatings Technology*, **206**, S. 542-552
- [27] HILLIER, E. M. K., und ROBINSON, M. J., 2004, "Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys", *Corrosion Science*, **46**, S. 715-727
- [28] THIESSEN, R. G., BERGERS, K., und HELLER, T., 2011, "Influence of electro-galvanising parameters on absorbed hydrogen content in AHSS", *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 251-260
- [29] SYMONS, D. M., 2001, "A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750", *Engineering Fracture Mechanics*, **68**, S. 751-771
- [30] GEHRMANN, F., 1994, „Einfluß der Nitride von V, Nb und Ti auf die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen“, Dissertation, Universität Dortmund, Fortschritt-Berichte VDI, **5(350)**, Düsseldorf, VDI Verlag
- [31] KAESCHE, H., 1990, „Die Korrosion der Metalle“, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- [32] TURNBULL, A., 1994, "Standardisation of hydrogen permeation measurement by the electrochemical technique", *Proceedings, Hydrogen transport and cracking in metals*, The National Physical Laboratory, Teddington, April 1994, S. 129-141
- [33] ORIANI, R. A., HIRTH, J. P., und SMIALOWSKI, M., 1985, "Hydrogen degradation of ferrous alloys", Noyes Publications, Park Ridge
- [34] YAZICI, B., ARSLAN, G., ERBIL, M., und ZOR, S., 1998, "Effect of thiourea on the hydrogen yield in electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, **23(10)**, S. 867-872
- [35] LOUTHAN, M. R., 2008, "Hydrogen embrittlement of metals: a primer for the failure analyst", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **8**, S. 289-307

- [36] TROIANO, A. R., 1960, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals", *Transactions of the ASM*, **52**, S. 54-80
- [37] GERBERICH, W. W., und CHEN, S., 1989, "Environment-induced cracking of metals fundamental processes: micromechanics", *Proceedings, 1st International conference on environment-induced cracking of metals*, NACE, Houston, Oktober 1988, S. 167-187
- [38] ORIANI, R. A., 1972, "A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **76**(8), S. 848-857
- [39] SEREBRINSKY, S., CARTER, E. A., und ORTIZ, M., 2004, "A quantum-mechanically informed continuum model of hydrogen embrittlement", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **52**, S. 2403-2430
- [40] PORTER, D. A., und EASTERLING, K. E., 1981, "Phase transformations in metals and alloys", Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., New York
- [41] CRANK, J., 1975, "The mathematics of diffusion", Oxford, Oxford University Press
- [42] TAKAGI, S., TOJI, Y., HASEGAWA, K., TANAKA, Y., RÖSSLER, N., HAMMER, B., und HELLER, T., 2010, "Evaluation methods of hydrogen embrittlement for ultra-high strength steel sheets for automobiles", *Proceedings, Materials science and technology*, Houston, Oktober 2010, S. 1769-1777
- [43] KIMURA, Y., und TSUZAKI, K., 2005, "Improvement of hydrogen embrittlement in a tempered martensitic steel through grain refinement using undissolved cementite", *Proceedings, International conference on super-high strength steels*, Associazione Italiana di Metallurgia, Rom, November 2005
- [44] ZAPFFE, C. A., und SIMS, C. E., 1941, "Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel", *Transactions of the AIME*, **145**, S. 225-271
- [45] SOFRONIS, P., und BIRNBAUM, H. K., 1995, "Mechanics of the hydrogen-dislocation-impurity interactions – I. increasing shear modulus", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **43**(1), S. 49-90
- [46] BIRNBAUM, H. K., 1990, "Mechanisms of hydrogen related fracture of metals", in: *Hydrogen effects on material behavior*, MOODY, R. N., und THOMPSON, A. W., The Minerals, Metals & Materials Society, S. 639-658
- [47] BIRNBAUM, H. K., ROBERTSON, I. M., SOFRONIS, P., und TETER, D., 1997, "Mechanisms of hydrogen related fracture – a review", *Proceedings, Corrosion-deformation interactions CDI 96*, MAGNIN, T., Institut of Materials, Nizza, September 1996, S. 172-195
- [48] MATSUI, H., KIMURA, H., und MORIYA, S., 1979, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation", *Materials Science and Engineering*, **40**, S. 207-216
- [49] LU, G., ZHANG, Q., KIOUSSIS, N., und KAXIRAS, E., 2001, "Hydrogen-enhanced local plasticity in aluminium: an *ab initio* study", *Physical Review Letters*, **87**(9), S. 095501-1-095501-4
- [50] CHATEAU, J. P., DELAFOSSE, D., und MAGNIN, T., 2002, "Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in *fcc* stainless steels. Part I: hydrogen-dislocation interactions in bulk crystals", *Acta Materialia*, **50**, S. 1507-1522
- [51] TIEN, J. K., THOMPSON, A. W., BERNSTEIN, I. M., und RICHARDS, R. J., 1976, "Hydrogen transport by dislocations", *Metallurgical Transactions A*, **7A**, S. 821-829
- [52] PETCH, N. J., 1956, "The lowering of fracture-stress due to surface adsorption", *Philosophical Magazine*, **1**(4), S. 331-337
- [53] JIANG, D. E., und CARTER, E. A., 2004, "First principles assessment of ideal fracture energies of materials with mobile impurities: implications for hydrogen embrittlement of metals", *Acta Materialia*, **52**, S. 4801-4807
- [54] FRANCIS, M. F., KELLY, R. G., und NEUROCK, M., 2008, "Coverage and strain effects on adsorption and diffusion of hydrogen over Al(111) from first principles", *Proceedings, 11th Joint NASA/FAA/DoD conference on aging aircraft*, Phoenix Convention Center, Arizona, April 2008
- [55] NAGUMO, M., 2001, "Function of hydrogen in embrittlement of high-strength steels", *ISIJ International*, **41**(6), S. 590-598

- [56] BIRNBAUM, H. K., 2003, "Hydrogen effects on deformation and fracture: science and sociology", *Materials Research Society Bulletin*, July 2003, S. 479-485
- [57] PRESSOUYRE, G. M., 1979, "A classification of hydrogen traps in steel", *Metallurgical Transactions A*, **10A**, S. 1571-1573
- [58] PRESSOUYRE, G. M., und BERNSTEIN, I. M., 1978, "A quantitative analysis of hydrogen trapping", *Metallurgical Transactions A*, **9A**, S. 1571-1580
- [59] MOHRBACHER, H., 2008, "Delayed cracking in ultra-high strength automotive steels: damage mechanisms and remedies by microstructural engineering", *Proceedings, Materials Science and Technology*, Pittsburgh, Oktober 2008, S. 1744-1755
- [60] GOTTSTEIN, G., 2007, „Physikalische Grundlagen der Materialkunde“, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- [61] WEI, F. G., und TSUZAKI, K., 2006, "Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **37A**, S. 331-353
- [62] HIRTH, J. P., 1980, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metallurgical Transactions A*, **11**, S. 861-890
- [63] GRABKE, H. J., GEHRMANN, F., und RIECKE, E., 2001, "Hydrogen in microalloyed steels", *Steel Research*, **72**(5 & 6), S. 225-235
- [64] RIECKE, E., und JOHNEN, B., 1991, „Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Bindungszustände des Wasserstoffs in Eisen und das Bruchverhalten der Eisenlegierungen“, *Werkstoffe und Korrosion*, **42**, S. 626-636
- [65] WEI, F. G., HARA, T., und TSUZAKI, K., 2008, "Nano-precipitates design with hydrogen trapping character in high strength steels", in: *Effects of hydrogen on materials*, SOMERDAY, B., SOFRONIS, P., und JONES, R., ASM International, S. 448-455
- [66] KIM, J. S., LEE, Y. H., LEE, D. L., PARK, K. T., und LEE, C. S., 2009, "Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels", *Materials Science and Engineering A*, **505**, S. 105-110
- [67] NANNINGA, N., GROCHOWSI, J., HELDT, L., und RUNDMAN, K., 2010, "Role of microstructure, composition and hardness in resisting hydrogen embrittlement of fastener grade steels", *Corrosion Science*, **52**, S. 1237-1246
- [68] BEGIĆ-HADŽIPAŠIĆ, A., MALINA, J., und MALINA, M., 2011, "The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **25**(2), S. 159-169
- [69] HILDITCH, T. B., LEE, S. B., SPEER, J. G., und MATLOCK, D. K., 2003, "Response to hydrogen charging in high strength automotive sheet steel products", *SAE Technical Paper*, **1764**, S. 47-56
- [70] SOJKA, J., VODÁREK, V., SCHINDLER, I., LY, C., JÉRÔME, M., VÁŇOVÁ, P., RUSCASSIER, N., und WENGLORZOVÁ, A., 2011, "Effect of hydrogen on the properties and fracture characteristics of TRIP 800 steels", *Corrosion Science*, **53**, S. 2575-2581
- [71] THIESSEN, R. G., HELLER, T., MRACZEK, K., NITSCHKE, A., und PICHLER, A., 2011, "Influence of microstructure on the susceptibility to hydrogen embrittlement", *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 45-51
- [72] RONEVICH, J. A., SPEER, J. G., und MATLOCK, D. K., 2010, "Hydrogen embrittlement of commercially produced advanced high strength sheet steels", *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, **3**(1), S. 255-267
- [73] LOVICU, G., BARLOSCIO, M., BOTTAZZI, M., D'AIUTO, F., DE SANCTIS, M., DIMATTEO, A., FEDERICI, F., MAGGI, S., SANTUS, C., und VALENTINI, R., 2010, "Hydrogen embrittlement of advanced high strength steels for automotive use", *Proceedings, International conference on super-high strength steels*, Associazione Italiana di Metallurgia, Peschiera del Garda, Oktober 2010
- [74] LEE, S. J., RONEVICH, J. A., KRAUSS, G., und MATLOCK, D. K., 2010, "Hydrogen embrittlement of hardened low-carbon sheet steel", *ISIJ International*, **50**(2), S. 294-301

- [75] MOLI-SANCHEZ, L., CHÈNE, J., MARTIN, F., und LEUNIS, E., 2011, "H-embrittlement mechanisms in 34CrMo4 martensitic steels", *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 221-232
- [76] LOVICU, G., BOTTAZZI, M., D'AIUTO, F., DE SANCTIS, M., DIMATTEO, A., SANTUS, C., und VALENTINI, R., 2012, "Hydrogen embrittlement of automotive advanced high-strength steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **43A**, S. 4075-4087
- [77] HINOTANI, S., OHMORI, Y., und TERASAKI, F., 1985, "Effects of Fe₃C and Mo₂C precipitation on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement in iron alloys", *Materials Science and Engineering*, **76**, S. 57-69
- [78] WEI, F. G., HARA, T., TSUCHIDA, T., und TSUZAKI, K., 2003, "Hydrogen trapping in quenched and tempered 0.42C-0.30Ti steel containing bimodally dispersed TiC particles", *ISIJ International*, **43**(4), S. 539-547
- [79] KIM, K. T., PARK, J. K., LEE, J. Y., und HWANG, S. H., 1981, "Effect of alloying elements on hydrogen diffusivity in α -iron", *Journal of Materials Science*, **16**, S. 2590-2596
- [80] KOMAZAZKI, S., WATANABE, S., und MISAWA, T., 2003, "Influence of phosphorus and boron on hydrogen embrittlement susceptibility of high strength low alloy steel", *ISIJ International*, **43**(11), S. 1851-1857
- [81] BRUZZONI, P., DOMIZZI, G., LUPPO, M. I., ZALCMAN, D., und OVEJERO-GARCIA, J., 1996, "Effect of boron as a micro-alloying element on the behaviour of a 1038 steel in a hydrogen environment", in: *Hydrogen effects in materials*, MOODY, R. N., und THOMPSON, A. W., The Minerals, Metals & Materials Society, S. 1001-1009
- [82] TAKAHASHI, J., KAWAKAMI, K., KOBAYASHI, Y., und TARUI, T., 2010, "The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography", *Scripta Materialia*, **63**, S. 261-261
- [83] GEMMA, R., 2011, "Hydrogen in V-Fe thin films and Fe/V-Fe multi-layered thin films", Dissertation, Universität Göttingen
- [84] WEI, F. G., und TSUZAKI, K., 2004, "Hydrogen absorption of incoherent TiC particles in iron from environment at high temperatures", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35A**, S. 3155-3163
- [85] ASAHI, H., HIRAKAMI, D., und YAMASAKI, S., 2003, "Hydrogen trapping behaviour in vanadium-added steel", *ISIJ International*, **43**(4), S. 527-533
- [86] YOKATA, T., und SHIRAGA, T., 2003, "Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium precipitates in a steel", *ISIJ International*, **43**(4), S. 534-538
- [87] MALARD, B., REMY, B., SCOTT, C., DESCHAMPS, A., CHÈNE, J., DIEUDONNÉ, T., und MATHON, M. H., 2012, "Hydrogen trapping by VC precipitates and structural defects in a high strength Fe-Mn-C steel studied by small-angle neutron scattering", *Materials Science and Engineering A*, **536**, S. 110-116
- [88] LAUF, R. J., und ALTSTETTER, C. J., 1979, "Diffusion and trapping of oxygen in refractory metal alloys", *Acta Metallurgica*, **27**, S. 1157-1163
- [89] COUNTS, W. A., WOLVERTON, C., und GIBALA, R., 2010, "First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: point defects", *Acta Materialia*, **58**, S. 4730-4741
- [90] NAZAROV, R., HICKEL, T., und NEUGEBAUER, J., 2012, "Hydrogen sensitivity of different advanced high strength microstructures (HYDRAMICROS)", Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel "Steel 2", Technischer Bericht Nr. 2 (März 2012), Europäische Kommission, Autoren: HICKEL, T., DUPREZ, L., HÄNNINEN, H., THIESSEN, R., und MRACZEK, K., Forschungsvertrag Nr. RFSR-CT-2010-00020
- [91] DEVANATHAN, M. A. V., und STACHURSKI, Z., 1962, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium", *Proceedings of the Royal Society of London, Mathematical and Physical Sciences, Series A*, **270**(1340), S. 90-102
- [92] GEHRMANN, F., RIECKE, E., und GRABKE, H. J., 1997, „Einfluß der Nitride von Mo, V, Nb, Ti und Zr auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Stählen im Vergleich mit deren Karbiden“, Europäische

Kommission, Generaldirektion Wissenschaft, Forschung und Entwicklung, Abschlußbericht EUR 16083 DE, Forschungsvertrag Nr. 7210-KB/115

- [93] GRABKE, H. J., und RIECKE, E., 2000, "Absorption and diffusion of hydrogen in steels", *Materiali in Tehnologije*, **34**(6), S. 331-342
- [94] CHAUDHARY, R. S., und RIECKE, E., 1981, „Untersuchungen zum Einfluß des Stahlgefüges auf die instationäre Wasserstoffpermeation“, *Werkstoffe und Korrosion*, **32**, S. 73-78
- [95] ZAKROCZYMSKI, T., 2006, "Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals", *Electrochimica Acta*, **51**, S. 2261-2266
- [96] RIECKE, E., und GRABKE, H. J., 1997, „Einfluß der Mikrostruktur von Stählen auf die Wasserstoffabsorption und die wasserstoffinduzierte Ribbildung“, Europäische Kommission, Generaldirektion Wissenschaft, Forschung und Entwicklung, Abschlußbericht EUR 16080 DE, Forschungsvertrag Nr. 7210-KE/122
- [97] BOES, N., und ZÜCHNER, H., 1976, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals", *Journal of the Less-Common Metals*, **49**, S. 223-240
- [98] ORIANI, R. A., 1970, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", *Acta Metallurgica*, **18**, S. 147-157
- [99] MCNABB, A., und FOSTER, P. K., 1963, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **227**, S. 618-627
- [100] SVOBODA, J., und FISCHER, F. D., 2012, "Modelling for hydrogen diffusion in metals with traps revisited", *Acta Materialia*, **60**, S. 1211-1220
- [101] KROM, A. H. M., und BAKKER, A., 2000, "Hydrogen trapping models in steel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **31B**, S. 1475-1482
- [102] MATSUMOTO, R., INOUE, Y., TAKETOMI, S., und MIYAZAKI, N., 2009, "Influence of shear strain on the hydrogen trapped in bcc-Fe: a first-principles-based study", *Scripta Materialia*, **60**, S. 555-558
- [103] KAZUTOSHI, M., und FUKUMOTO, A., 2002, "First-principles study on 3d transition-metal dihydrides", *Physical Review B*, **65**, S. 155114-1-155114-7
- [104] RIECKE, E., und BOHNENKAMP, K., 1984, „Über den Einfluß von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion“, *Zeitschrift für Metallkunde*, **75**(1), S. 76-81
- [105] MEYER, L., 1988, „Optimierung der Werkstoffeigenschaften bei der Herstellung von Warmband und Kaltband aus Stahl“, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- [106] ISO 6892-1, "Metallic materials – tensile testing, Part 1: method of test at room temperature", Ausgabe 15.08.2009
- [107] LEPERA, S. F., 1980, "Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high-strength dual-phase steel", *Journal of Metals*, **32**, S. 38-39
- [108] ANGELI, J., KNEISSL, A. C., und FÜREDER, E., 2006, „Ätztechniken für die Phasencharakterisierung von niedriglegierten, hochfesten Mehrphasenstählen“, *Practical Metallography*, **10**, S. 489-504
- [109] HAIRER, F., KARELOVÁ, A., KREMPASZKY, C., WERNER, E., HEBESBERGER, T., und PICHLER, A., 2008, "Etching techniques for the microstructural characterization of complex phase steels by light microscopy", *Proceedings, International doctoral seminar*, Smolenice, Mai 2008, S. 50-54
- [110] WIRTHL, E., ANGERER, R., und HAUZENBERGER, K., 2005, "Determination of the volume amount of retained austenite in small specimens by magnetic measurements", *Iron and Steel*, **6**, S. 84-86
- [111] MARCUS, P., und MANSFELD, F., 2006, "Analytical methods in corrosion science and engineering", CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton
- [112] HARA, T., 2012, "Stable charging conditions for low hydrogen concentrations in steels", *ISIJ International*, **52**(2), S. 286-291
- [113] BOUHATTATE, J., LEGRAND, E., OUDRISS, A., FRAPPART, S., CREUS, J., und FEAUGAS, X., 2010, "Analysis of geometrical and surface effects on experimental data extracted from a hydrogen permeation test:

- consequences of an oxide layer“, *Proceedings, Materials science and technology*, Houston, Oktober 2010, S. 546-556
- [114] MANOLATOS, P., JEROME, M., DURET-THUAL, C., und LE COZE, J., 1995, “The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: interpretation difficulties“, *Corrosion Science*, **37**(11), S. 1773-1783
- [115] MANOLATOS, P., JEROME, M., und GALLAND, J., 1995, “Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron“, *Electrochimica Acta*, **40**(7), S. 867-871
- [116] JULIFS, G. G., 2000, „Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien“, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg
- [117] MANOLATOS, P., DURET-THUAL, C., LE COZE, J., und JEROME, M., 1995, “The electrochemical permeation of hydrogen in palladium: boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities“, *Corrosion Science*, **37**(11), S. 1797-1807
- [118] MANOLATOS, P., und JEROME, M., 1996, “A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies“, *Electrochimica Acta*, **41**(3), S. 359-365
- [119] MACHU, W., 1954, „Moderne Galvanotechnik“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- [120] PARK, G. T., KOH, S. U., JUNG, H. G., und KIM, K. Y., 2008, “Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel“, *Corrosion Science*, **50**, S. 1865-1871
- [121] BRASS, A. M., und COLLET-LACOSTE, J. R., 1998, “On the mechanism of hydrogen permeation in iron in alkaline medium“, *Acta Materialia*, **46**(3), S. 869-879
- [122] ADDACH, H., BERÇOT, P., REZRAZI, M., und WERY, M., 2005, “Hydrogen permeation in iron at different temperatures“, *Materials Letters*, **59**, S. 1347-1351
- [123] KIUCHI, K., und MCLELLAN, R. B., 1983, “The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron“, *Acta Metallurgica*, **31**(7), S. 961-984
- [124] MORENO, D., und ELIEZER, D., 2003, “Multi layer blister formation in structural alloys due to hydrogen and helium implantation“, in: *Hydrogen effects on materials behaviour and corrosion deformation interactions*, MOODY, R. N., THOMPSON, A. W., RICKER, R. E., WAS, G. W., und JONES, R. H., The Minerals, Metals & Materials Society, S. 523-536
- [125] MERTENS, G., DUPREZ, L., DE COOMAN, B. C., und VERHAEGE, M., 2007, “Hydrogen absorption and desorption in steel by electrolytic charging“, *Advanced Materials Research*, **15-17**, S. 816-821
- [126] SINGH, S. K., und SASMAL, B., 1999, “Effect of ferrite grain size on tensile behaviour of a hydrogenated low alloy steel“, *ISIJ International*, **39**(4), S. 371-379
- [127] MINDYUK, A. K., SVIST, E. I., KOVAL', V. P., VASILENKO, I. I., und BABEL, Y. I., 1974, “Hydrogen permeability of steel with galvanic coatings“, *Materials Science*, **8**(1), S. 98-99
- [128] ADACHI, G., SAKAGUCHI, H., SHIMOGHORI, T., und SHIOKAWA, J., 1987, “Studies on hydrogen permeability for various metals using the colouring of amorphous WO₃ with hydrogen penetrated through sandwich-type films (a-WO₃/Metal/LaNi₅)“, *Journal of the Less-Common Metals*, **133**, S. 271-275
- [129] SRIRAMAN, K. R., YUE, S., BRAHIMI, S., und SZPUNAR, J. A., 2011, “Hydrogen embrittlement of Zn, Zn-Ni and Cd coated high strength steel“, *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 21-30
- [130] SEP 1970, “Test of the resistance of advanced high strength steels (AHSS) for automotive applications against production related hydrogen induced brittle fracture“, 1. Ausgabe, 2011
- [131] NAKAMOTO, T., SUZUKI, H., HAGIHARA, Y., TAKAI, K., und TAKASAWA, K., 2011, “Hydrogen embrittlement and lattice defect formation enhanced by hydrogen and strain of high-strength low-alloy steel“, *Proceedings, Materials science and technology*, Ohio, Oktober 2011, S. 1226-1233

- [132] MATTHAES, K., 1967, „Der Spannungskorrosionsbruch von vergütetem Stahl bei Angriff von NH_4SCN -Lösungen“, *Materials and Corrosion*, **18**(7), S. 588-597
- [133] TAKAI, K., und WATANUKI, R., 2003, „Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high-strength steels“, *ISIJ International*, **43**(4), S. 520-526
- [134] TAKAGI, S., und TOJI, Y., 2012, „Application of NH_4SCN aqueous solution to hydrogen embrittlement resistance evaluation of ultra-high strength steels“, *ISIJ International*, **52**(2), S. 329-331
- [135] TAKAGI, S., TOJI, Y., YOSHINO, M., und HASEGAWA, K., 2012, „Hydrogen embrittlement resistance evaluation of ultra high strength steel sheets for automobiles“, *ISIJ International*, **52**(2), S. 316-322
- [136] Technischer Bericht, 1980, „Report on prestressing steel: 5. Stress corrosion cracking resistance test for prestressing tendons“, FIP – International Federation for Prestressing, Commission on prestressing steels and systems, FIP/5/7
- [137] EN ISO 15630-3, „Stähle für die Bewehrung und das Vorspannen von Beton – Prüfverfahren. Teil 3: Spannstähle“, Ausgabe 2011
- [138] MARCINIAK, Z., DUNCAN, J. L., und HU, S. J., 2002, „Mechanics of sheet metal forming“, 2. Auflage, Butterworth-Heinemann Verlag, Oxford
- [139] SEP 1230, „Ermittlung mechanischer Eigenschaften an Blechwerkstoffen bei hohen Dehnraten im Hochgeschwindigkeitszugversuch“, 1. Ausgabe, 2006
- [140] BLECK, W., LAROUR, P., BÄUMER, A., und NOACK, J., 2004, „Einflüsse der Messtechnik auf die Ergebnisse von Hochgeschwindigkeitszugversuchen“, *Proceedings, Tagung Werkstoffprüfung: Konstruktion, Qualitätssicherung und Schadensanalyse*, Neu-Ulm, Oktober 2004, Hrsg.: POHL, M., Berlin: DVM 2004, S. 45-54
- [141] HÄCKER, R., und WOSSIDLO, P., 2004, „Der Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit im Zugversuch auf die Anforderungen an die Messtechnik und auf das Probenverhalten“, *Proceedings, Tagung Werkstoffprüfung: Konstruktion, Qualitätssicherung und Schadensanalyse*, Neu-Ulm, Oktober 2004, Hrsg.: POHL, M., Berlin: DVM 2004, S. 61-66
- [142] KASATKIN, O. G., VINOKUR, B. B., und PILYUSHENKO, V. L., 1984, „Calculation models for determining the critical points of steel“, *Metal Science and Heat Treatment*, **26**(1), S. 27-31
- [143] GLADMAN, T., 1997, „The physical metallurgy of microalloyed steels“, Institute of Materials, Book 615, London
- [144] TAYLOR, K. A., 1995, „Solubility products for titanium-, vanadium-, and niobium-carbide in ferrite“, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32**(1), S. 7-12
- [145] MEYER, L., STRABBURGER, C., und SCHNEIDER, C., 1988, „Microalloying elements niobium, vanadium, titanium, zirconium and boron: their effects in modern automotive steels“, *Proceedings, International Seminar on Automotive Steels*, Moskau, April 1988, S. 64-84
- [146] LIU, W. J., YUE, S., und JONAS, J. J., 1989, „Characterization of Ti carbosulfide precipitation in Ti microalloyed steels“, *Metallurgical Transactions A*, **20A**, S. 1907-1915
- [147] HOUGHTON, D. C., 1993, „Equilibrium solubility and composition of mixed carbonitrides in microalloyed austenite“, *Acta Metallurgica et Materialia*, **41**(10), S. 2993-3006
- [148] KLINKENBERG, C., HULKA, K., und BLECK, W., 2004, „Niobium carbide precipitation in microalloyed steel“, *Steel Research International*, **75**(11), S. 744-752
- [149] EASTERLING, K., 1983, „Introduction to the physical metallurgy of welding“, Butterworths Monographs in Materials
- [150] ROBERTSON, I. M., und BIRNBAUM, H. K., 1985, „An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel“, *Acta Metallurgica*, **34**(3), S. 353-366
- [151] MARTIN, M. L., FENSKE, J. A., LIU, G. S., SOFRONIS, P., und ROBERTSON, I. M., 2011, „On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels“, *Acta Materialia*, **59**, S. 1601-1606

- [152] NEERAJ, T., SRINIVASAN, R., und LI, J., 2012, "Hydrogen embrittlement of ferritic steels: observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding", *Acta Materialia*, **60**, S. 5160-5171
- [153] YOKOBORI, A. T., CHINDA, Y., NEMOTO, T., SATOH, K., und YAMADA, T., 2002, "The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement", *Corrosion Science*, **44**, S. 407-424
- [154] DADFARNIA, M., SOFRONIS, P., und NEERAJ, T., 2011, "Hydrogen interaction with multiple traps: can it be used to mitigate embrittlement?", *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, S. 10141-10148
- [155] SOFRONIS, P., und MCMEEKING, R. M., 1989, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **37**(3), S. 317-350
- [156] KROM, A. H. M., KOERS, R. W. J., und BAKKER, A., 1999, "Hydrogen transport near a blunting crack tip", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **47**, S. 971-992
- [157] DEPOVER, T., PÉREZ ESCOBAR, D., WALLAERT, E., DUPREZ, L., und VERBEKEN, K., 2011, "In-situ mechanical evaluation of hydrogen embrittlement for TRIP, FB, DP and HSLA steels", *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 31-42
- [158] MURAKAMI, Y., KANEZAKI, T., und SOFRONIS, P., 2013, "Hydrogen embrittlement of high strength steels: determination of the threshold stress intensity for small cracks nucleating at nonmetallic inclusions", *Engineering Fracture Mechanics*, **97**, S. 227-243
- [159] TAKEDA, Y., und MCMAHON, C. J., 1981, "Strain controlled vs stress controlled hydrogen induced fracture in a quenched and tempered steel", *Metallurgical Transactions A*, **12A**, S. 1255-1266
- [160] WEN, M., FUKUYAMA, S., und YOKOGAWA, K., 2005, "Computer simulation of hydrogen-affected dislocation movement", *Proceedings, 11th International conference on fracture*, Turin, März 2005
- [161] FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M., und BIRNBAUM, H. K., 1999, "Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum", *Acta Materialia*, **47**(10), S. 2991-2998
- [162] NAKASATO, F., und BERNSTEIN, I. M., 1978, "Crystallographic and fractographic studies of hydrogen-induced cracking in purified iron and iron-silicon alloys", *Metallurgical Transactions A*, **9A**, S. 1317-1326
- [163] KIMURA, H., MATSUI, H., und KIMURA, T., 1979, "Effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron", *Proceedings, 2nd JIM-International symposium, hydrogen in metals*, Tokyo, November 1979, S. 533-540
- [164] NOVAK, P., YUAN, R., SOMERDAY, B. P., SOFRONIS, P., und RITCHIE, R. O., 2010, "A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **58**, S. 206-226
- [165] BECHTLE, S., KUMAR, M., SOMERDAY, B. P., LAUNEY, M. E., und RITCHIE, R. O., 2009, "Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials", *Acta Materialia*, **57**, S. 4148-4157
- [166] YOSHION, K., und MCMAHON, C. J., 1974, "The cooperative relation between temper embrittlement and hydrogen embrittlement in a high strength steel", *Metallurgical Transactions*, **5**, S. 363-370
- [167] TSAY, L. W., LU, H. L., und CHEN, C., 2008, "The effect of grain size and aging on hydrogen embrittlement of a maraging steel", *Corrosion Science*, **50**, S. 2506-2511
- [168] LANGE, G., 2001, „Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle“, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- [169] HIRTH, J. P., und LOTHE, J., 1982, "Theory of dislocations", 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York
- [170] CAHN, R. W., und HAASEN, P., 1996, "Physical metallurgy", 4. Auflage, Elsevier Science B. V., Amsterdam
- [171] CHOO, W. Y., und LEE, J. Y., 1982, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron", *Metallurgical Transactions A*, **13A**, S. 135-140

- [172] LASSILA, D. H., und BIRNBAUM, H. K., 1988, "The effect of diffusive segregation on the fracture of hydrogen charged nickel", *Acta Metallurgica*, **36**(10), S. 2821-2825
- [173] DUPREZ, L., ARAFIN, M., VAN DEN ABEELE, F., BERNIER, N., BELATO ROSADO, D., DE MEY, J., und VAN SPEYBROECK, V., 2011, "Constant load testing with in-situ hydrogen charging on martensitic ultra", *Proceedings, Steely hydrogen conference*, OCAS, Ghent, September 2011, S. 133-146
- [174] LOIDL, M., und KOLK, O., 2011, "Hydrogen embrittlement in HSSs limits use in lightweight body in white design", *Advanced Materials & Processes*, März 2011, S. 22-25
- [175] TOYODA, S., KIMURA, H., KAWABATA, Y., YAMANE, Y., und SAKAI, J., 2011, "Effects of Cu addition on hydrogen absorption and diffusion properties of 1470 MPa grade thin-walled steel in a solution of HCl", *ISIJ International*, **51**(3), S. 456-461
- [176] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., THEBAULT, F., DELATTRE, L., und MARCHEBOIS, H., 2010, "Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, S. 1467-1479
- [177] SCULLY, J. R., DOGAN, H., LI, D., und GANGLOFF, R. P., 2004, "Controlling hydrogen embrittlement in ultra-high strength steels", *Proceedings, Corrosion 2004*, NACE International, New Orleans, März/April 2004
- [178] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R. K., und KHATAK, H. S., 2001, "Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr-1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure", *Journal of Nuclear Materials*, **288**, S. 187-196
- [179] GU, J. L., CHANG, K. D., FANG, H. S., und BAI, B. Z., 2002, "Delayed fracture properties of 1500 MPa bainite/martensite dual-phase high strength steel and its hydrogen traps", *ISIJ International*, **42**(12), S. 1560-1564
- [180] PARK, Y. D., MAROEF, I. S., LANDAU, A., und OLSON, D. L., 2002, "Retained austenite as a hydrogen trap in steel welds", *Welding Journal*, Februar 2002, S. 27-35
- [181] BERGERS, K., CAMISÃO DE SOUZA, E., THOMAS, I., MABHO, N., und FLOCK, J., 2010, "Determination of hydrogen in steel by thermal desorption mass spectrometry", *Steel Research International*, **81**(7), S. 499-507
- [182] WEI, F. G., und TSUZAKI, K., 2005, "Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe-0.2C martensite", *Scripta Materialia*, **52**, S. 467-472
- [183] WEI, F. G., HARA, T., und TSUZAKI, K., 2004, "Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum", *Metallurgical and Materials Transactions B*, **35B**, S. 587-597
- [184] YAMAGUCHI, T., und NAGUMO, M., 2003, "Simulation of hydrogen thermal desorption under reversible trapping by lattice defects", *ISIJ International*, **43**(4), S. 514-519
- [185] THOMAS, R. L. S., SCULLY, J. R., und GANGLOFF, R. P., 2003, "Internal hydrogen embrittlement of ultra-high-strength AERMET 100 steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34A**, S. 327-344
- [186] FRAPPART, S., OUDRISS, A., FEAUGAS, X., CREUS, J., BOUHATTATE, J., THÉBAULT, F., DELATTRE, L., und MARCHEBOIS, H., 2011, "Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy", *Scripta Materialia*, **65**, S. 859-862
- [187] ABE, N., SUZUKI, H., TAKAI, K., ISHIKAWA, N., und SUEYOSHI, H., 2011, "Identification of hydrogen trapping sites, binding energies and occupation ratios at vacancies, dislocations and grain boundaries in iron of varying carbon content", *Proceedings, AIST Steel Properties & Applications Conference 2011*, Ohio, Oktober 2011, S. 619-626
- [188] VALENTINI, R., SOLINA, A., MATERA, S., und DE GREGORIO, P., 1996, "Influence of titanium and carbon contents on the hydrogen trapping of microalloyed steels", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27A**, S. 3773-3780
- [189] NAGAO, A., HAYASHI, K., OI, K., und MITAO, S., 2012, "Effect of uniform distribution of fine cementite on hydrogen embrittlement of low carbon martensitic steel plates", *ISIJ International*, **52**(2), S. 213-221

- [190] CHOO, W. Y., und LEE, J. Y., 1982, "Hydrogen trapping phenomena in carbon steel", *Journal of Materials Science*, **17**, S. 1930-1938
- [191] ENOS, D. G., und SCULLY, J. R., 2002, "A critical-strain criterion for hydrogen embrittlement of cold-drawn, ultrafine pearlitic steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33A**, S. 1151-1166
- [192] FLORES, O., ZAGAL, J. M., AGUILAR, A., MARTÍNEZ, H., COLIN, J., und CAMPILLO, B., 2010, "Effect of the mechanical and microstructural characteristics on the hydrogen diffusion in pipeline steels", *Proceedings, Materials Science and Technology*, Houston, Oktober 2010, S. 573-584
- [193] SCHOBER, T., und DIEKER, C., 1983, "Observation of local hydrogen on nickel surfaces", *Metallurgical Transactions A*, **14A**, S. 2440-2442
- [194] YAO, J., und CAHOON, J. R., 1991, "Theoretical modeling of grain boundary diffusion of hydrogen and its effect on permeation curves", *Acta Metallurgica et Materialia*, **39**(1), S. 111-118
- [195] LUU, W. C., und WU, J. K., 1996, "The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels", *Corrosion Science*, **38**(2), S. 239-245
- [196] MÜTSCHLE, T., und KIRCHHEIM, R., 1987, "Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium", *Scripta Metallurgica*, **21**(2), S. 135-140
- [197] GRANGE, R. A., HRIBAL, C. R., und PORTER, L. F., 1977, "Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels", *Metallurgical Transactions A*, **8A**, S. 1775-1785
- [198] REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests", *Materials Science and Engineering A*, **590**, S. 360-367
- [199] REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "The impact of hydrogen on the mechanical properties of AHSS/UHSS grades at low- and high strain rates", *Proceedings, Steely hydrogen conference 2014*, OCAS, Ghent, Mai 2014, Artikel eingereicht
- [200] REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2012, "Influence of microstructure and Ti(C,N) on the susceptibility to hydrogen embrittlement of AHSS grades for the automotive industry", in: *Hydrogen-Materials Interactions, Proceedings of the 2012 International Hydrogen Conference*, SOMERDAY, B. P., und SOFRONIS, P., September 9-12, 2012, Grand Teton National Park, Wyoming, USA, ASME Press 2014, S. 137-146
- [201] REHRL, J., MRACZEK, K., PICHLER, A., und WERNER, E., 2014, "The impact of Nb, Ti, Zr, B, V and Mo on the hydrogen diffusion in four different AHSS/UHSS microstructures", *Steel Research International*, **85**(3), S. 336-346

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name: Johannes Rehr
Geburtsdatum, Ort: 20. Februar 1985 in Hallein
Staatsangehörigkeit: Österreich

Ausbildung:

2010 – 2014: Dissertation „Wasserstoffversprödung in hochfesten, mikrolegierten Stählen“, Technische Universität München
2009 – 2010: Ausbildung zum International Welding Engineer
2005 – 2010: Technische Universität Graz.
Studium Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau,
Fachrichtung Produktionstechnik (Vertiefung Schweißtechnik).
Diplomarbeit am Institut für Leichtbau
2004 – 2005: ordentlicher Präsenzdienst
1999 – 2004: Höhere technische Bundeslehranstalt in Hallein (Matura)

Berufstätigkeit:

ab 07/2013: Forschungsingenieur bei voestalpine Stahl GmbH Linz, Bereich
Forschung Kaltband/Veredelung
11/2010 – 06/2013: Freier Dienstnehmer bei voestalpine Stahl GmbH Linz,
Projekt: Wasserstoffversprödungsneigung mikrolegierter
AHS/UHS-Stähle
03/2010 – 10/2010: Mitarbeiter am Institut für Leichtbau (Technische Universität
Graz), Arbeitsgebiet Betriebsfestigkeit