

URPLÖTZLICH – WENN WASSERSTOFF STAHL SPRENGT

Abb. 1: Stahlprobe für Versuche zur Wasserstoff induzierten Spannungsrisskorrosion.

... UND WENN SICH DER WASSERSTOFF NICHT NUR IM TANK BEFINDET?

Ingenieure untersuchen Gefahren durch Wasserstoff in hochfesten Stählen

Sebastian Kühn, Fabian Unterumsberger, Michael Pohl

Dass moderne Autos in Zukunft nicht nur Benzin, Diesel oder Autogas tanken, sondern mit emissionsarmem Wasserstoff betrieben werden sollen, ist seit einigen Jahren Ziel von Forschung und Entwicklung. Wasserstoff kann aber nicht nur Treibstoff, sondern auch problematisch sein: Seine Anwesenheit in hochfesten Stählen, aus denen moderne Karosserien gefertigt werden, kann zu Rissen führen, und diese wiederum zum Versagen von Bauteilen.

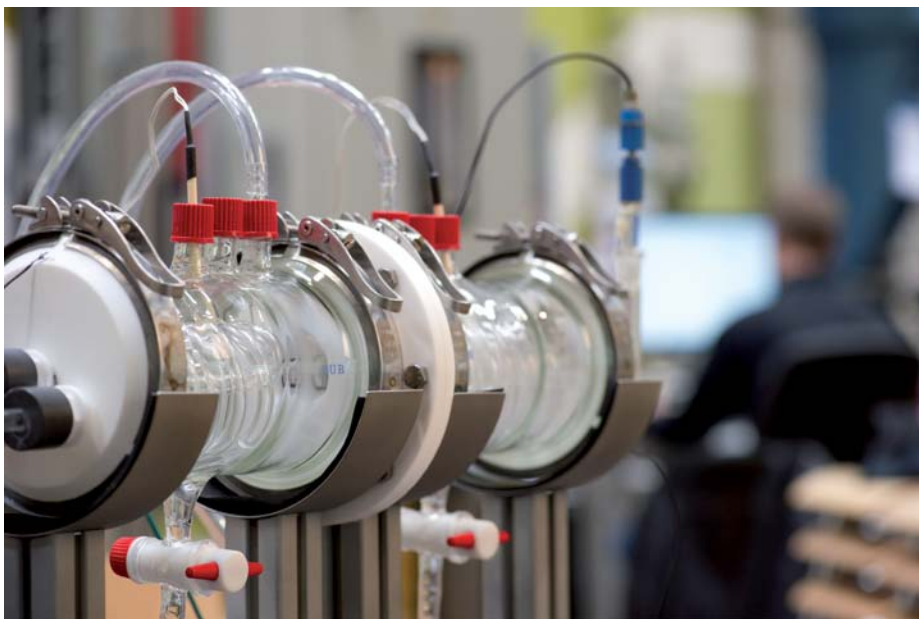


Abb. 2: Wasserstoffpermeationsapparatur zur Untersuchung der Beweglichkeit und Löslichkeit von Wasserstoff im Stahl.

Vor einigen Jahrzehnten wurden für den Karosseriebau vorrangig einfache so genannte Tiefziehstähle verwendet. Solche Stähle besitzen ein ausgezeichnetes Verformungsvermögen, aber nur eine geringe Festigkeit von ca. 200 N/mm², ähnlich einer Büroklammer. Die notwendige Karosseriesteifigkeit wurde deshalb vorrangig durch die Blechstärke erreicht: Je dicker das Blech, desto stabiler das Bauteil.

Mit dem Einbau von Komponenten zur Sicherheits- und Komfortsteigerung, wie z.B. Airbags, ABS, Klimaanlage und leistungsstarken Motoren, nahm jedoch das Gewicht der Fahrzeuge immer mehr zu.

Wäre die Stahlindustrie auf dem Entwicklungsstand von vor Jahrzehnten stehen geblieben, so wären die heutigen Automobile noch viel schwerer, was zu hohem Benzinverbrauch und dadurch untolerierbaren CO₂-Emissionen führen würde. Um dem entgegen zu wirken, entstanden neue Leichtbaukonzepte, welche den Einsatz von hochfesten Stählen vorsehen (s. Abb. 3). Einen immer größeren Prozentanteil an der Karosserie nehmen die hochfesten Mehrphasenstähle ein: Stähle, die aus unterschiedlichen Gefügebestandteilen, sog. Phasen, bestehen. Durch die Mischung von gut verformbaren mit sehr harten Phasen können die mechanischen Eigenschaften dieser Stähle gezielt auf die späteren Anforderungen im Auto zugeschnitten werden. Gut verformbar sind z.B. sog. ferritische oder austenitische Phasen (s. Info). Zur Steigerung der Festigkeit wird der Bainit- oder Martensitanteil im Stahl erhöht. Zu den Mehrphasenstählen zählen Dualphasenstähle (DP), TRIP-Stähle (TRansformation Induced Plasticity), Complexphasenstähle (CP) und Martensitphasenstähle (MS). Diese Varianten von Mehrphasenstählen weisen schon vor der Weiterverarbeitung hohe Festigkeitswerte von bis zu 1400 N/mm² auf und zeigen gleichzeitig ein gutes Umformvermögen bei der Bauteilherstellung. Selbst nach der Umformung zu Karosserieteilen besitzen Mehrphasenstähle noch „Verformungsreserven“ und dadurch ein ausgezeichnetes Ener-

gieabsorptionsvermögen, wodurch sie besonders für sicherheits- und vor allem für crashrelevante Automobilkomponenten prädestiniert sind. Solche Bauteile sind beispielsweise die B-Säulenverstärkung sowie die Längs- oder Querträger. Sie schützen bei einem Unfall die Insassen, indem sie viel Energie des Aufpralls aufnehmen und sich dabei verformen, nicht aber brechen.

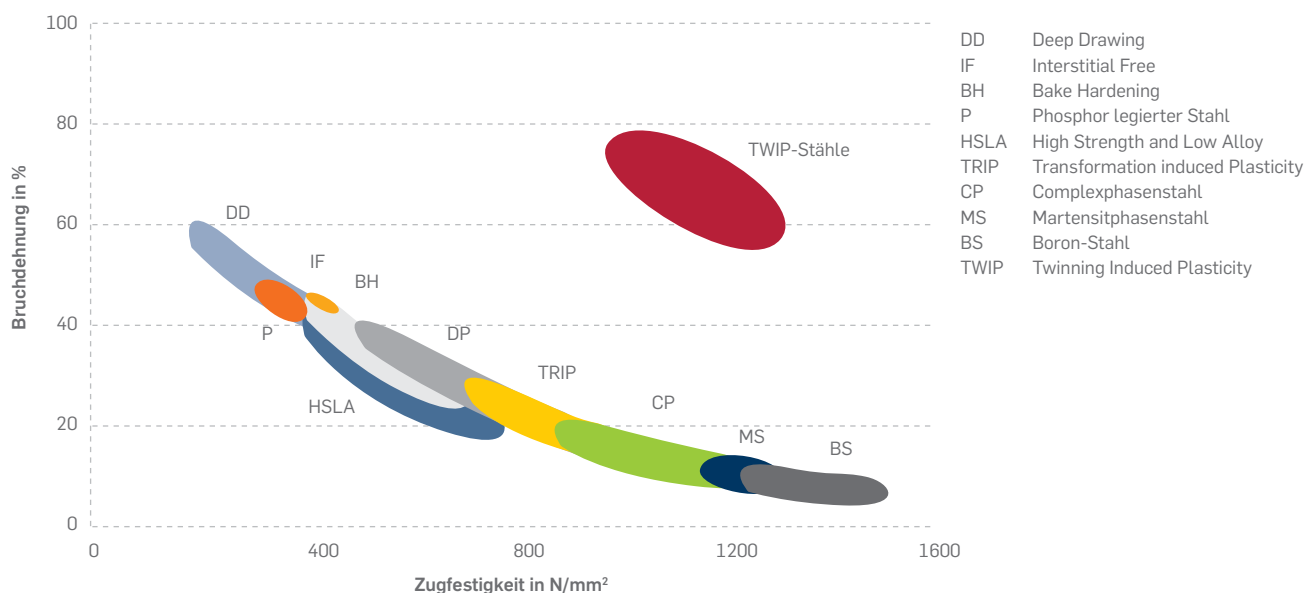
Bei der Umformung der Bleche zu Bauteilen nimmt die Werkstofffestigkeit durch Kaltverfestigung weiter zu: Bei der Verformung steigt die Dichte von Versetzungen im Kristall und damit die Wahrscheinlichkeit, dass die Versetzungen sich gegenseitig in Bewegungen behindern. Das erhöht die Festigkeit. An diesem Punkt kommt aber auch eine Gefahr ins Spiel, von der bisher unklar war, ob sie die Nutzung solcher hochfesten Stähle für den Automobilbau einschränken könnte: die Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion.

Durch diese Art der Korrosion können sich in Bauteilen plötzlich und ohne Vorwarnung Risse bilden, die zum Versagen des Bauteils führen. Dieses Problem betrifft hochfeste Stähle, die eine bestimmte Werkstofffestigkeit überschreiten. In der Literatur werden Werkstofffestigkeiten von 800 N/mm² und darüber hinaus angegeben, ab denen es kritisch wird, wenn Wasserstoff im „Spiel“ ist. Stähle mit einer darunter liegenden Festigkeit bauen Spannungsspitzen durch eine lokale plastische Verformung des Werkstoffes ab, sodass keine für Wasserstoff induzierte

Spannungsrisskorrosion kritischen Werte entstehen können.

Wie aber kommt der Wasserstoff überhaupt in den Stahl? Grundsätzlich unterscheidet man zwischen „mitgebrachtem“ (metallurgischem) und „im Laufe der Zeit erworbenem“ Wasserstoff. Metallurgischer Wasserstoff ist bereits bei der Herstellung des Werkstoffes in das Material gelangt, also im schmelzflüssigen Zustand. „Erworbenem“ Wasserstoff dringt erst später in den Werkstoff ein, nachdem der Stahl bereits erstarrt ist. Das geschieht beispielsweise während elektrochemischer Be-

Abb. 3: Übersicht der Stähle für den Karosseriebau: Aufgrund seiner Form wird das Diagramm auch als Bananenkurve bezeichnet. Auf der y-Achse ist die Bruchdehnung oder Verformungsfähigkeit und auf der x-Achse die Werkstofffestigkeit aufgetragen. Die Festigkeit beschreibt den mechanischen Widerstand, den ein Werkstoff einer plastischen Verformung entgegensetzt. Angegeben wird diese Größe in Kraft pro Querschnitt (N/mm²). Wenn ein Werkstoff z.B. 1000 N/mm² Zugfestigkeit aufweist, so kann ein Draht aus diesem Werkstoff mit einem Querschnitt von 1 mm² ein Gewicht von etwa 100 kg tragen. Je höher die Festigkeit eines Stahls, desto geringer ist seine Verformbarkeit. TWIP-Stähle bilden eine Ausnahme, weil sie einen besonderen Verformungsmechanismus haben.



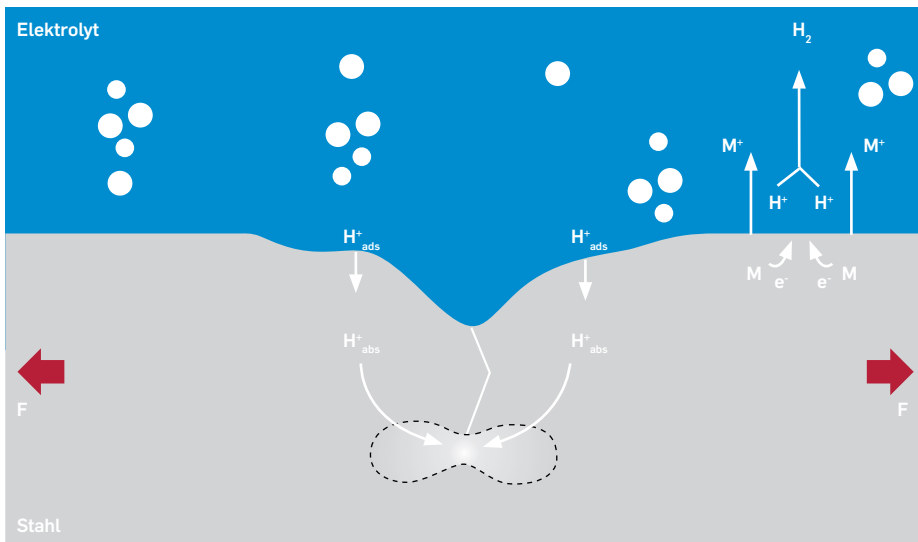


Abb. 4: Der atomare Wasserstoff, der sich durch Korrosion an der Werkstoffoberfläche bildet, verbindet sich mit einem zweiten Wasserstoffatom und entweicht unschädlich als Gas (Bläschen). Bestimmte Stoffe in der Umgebung (Promotoren) können diesen Vorgang hemmen, so dass einzelne H-Atome an die Werkstoffoberfläche andocken und in den Werkstoff eindringen. Kommt dann noch eine Zugbelastung (Pfeile) hinzu, diffundiert der Wasserstoff an die aufgeweiteten Stellen im Kristallgitter und schwächt die Bindungen zwischen den Eisenatomen, was zur Rissbildung führen kann.

schichtungsprozesse, bei denen Wasserstoff auf der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils entsteht. Es genügen aber auch schon geringste Korrosionsvorgänge auf der Stahloberfläche, um für ein zur Schädigung ausreichendes Wasserstoffangebot zu sorgen.

Abb. 4 veranschaulicht, was in einem Bauteil aus hochfestem Stahl passiert, wenn Wasserstoff darin enthalten ist. Die Oberfläche eines hochfesten Stahls weist eine gewisse Mikro-Topographie mit Kerben auf. Darüber befindet sich Wasser oder Feuchtigkeit, die eine Korrosion des Stahls hervorruft und in diesem Fall als Wasserstofflieferant dient. Dazu muss nicht einmal die ganze Stahloberfläche mit Wasser bedeckt sein. Eine relative Luftfeuchtigkeit ab 40 % reicht bereits aus, um Korrosionsprozesse ablaufen zu lassen. Bei den an der Oberfläche ablaufenden Korrosionsreaktionen wird atomarer Wasserstoff gebildet (s. Abb. 4). Im Allgemeinen verbindet sich dieser mit einem zweiten Wasserstoffatom und entweicht als molekulares und damit reaktionsträges (inertes) und für den Werkstoff ungefährliches Wasserstoffgas (H_2) von der Oberfläche. Befinden sich allerdings sog. Promotoren in der Umgebung – dazu zählen zum Beispiel Schwefelwasserstoff (H_2S), Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlendioxid (CO_2), die häufig in ausreichendem Maße in der Atmosphäre vor-

handen sind – so wird diese H_2 -Bildung gehemmt und atomarer Wasserstoff kann an der Stahloberfläche andocken. Man spricht bei diesem Schritt von „Adsorption“. Ist der Wasserstoff einmal an die Stahloberfläche gebunden, so findet er als kleinstes Atom im Universum mit Sicherheit einen Weg ins Werkstoffinnere: Es kommt zur Absorption.

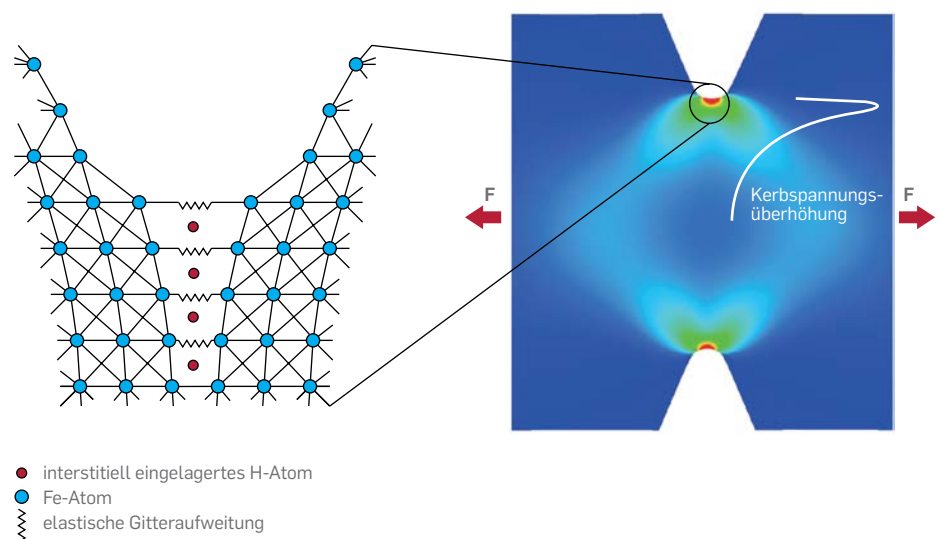


Abb. 5: Eine Besonderheit gekerbter Bauteile besteht darin, dass trotz einachsiger Beanspruchung ein mehraxialer Spannungszustand im Bauteil hervorgerufen wird. Aufgrund der Fließbehinderung vor der Kerbe können die wirkenden Spannungen deutlich oberhalb der Spannungen liegen, die bei gleicher Kraft ohne Kerb in der Probe wirken würden. In den elastisch gedehnten Bereichen vor dem Kerb reichern sich bevorzugt Wasserstoffatome an, die die Bindungen zwischen den Metallatomen schwächen. Bei Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration kommt es zur spontanen Trennung der Metallatome voneinander – ein Riss entsteht.

Die letzte Voraussetzung zur Schädigung des Werkstoffes ist eine Zugbelastung. Häufig treten diese für eine Schädigung notwendigen Spannungen im Bauteil schon durch dessen Formgebung, Montage oder aufgrund von Betriebsbelastungen auf.

Durch diese anliegende Kraft wirkt nun unterhalb von Kerben eine erhöhte Spannung (s. auch Abb. 5), welche eine elastische Aufweitung des Kristallgitters des Stahls bewirkt. Der absorbierte Wasserstoff diffundiert in diese elastisch aufgeweiteten Gitterbereiche und schwächt dort die Bindung zwischen den Eisenatomen. Die Folge ist ein plötzliches Versagen des Bauteils ohne vorherige plastische Verformung, welche normalerweise als Zeichen für das Bestehen einer „Havarie“ dient. Das schrittweise Risswachstum im Bauteil, das typisch für diese Versagensform ist, führt nicht nur zu einer Verminderung des tragenden Querschnitts. Vor allem begünstigt der atomar scharfe Kerb an der Risspitze, der nur durch zwei Atomebenen gebildet wird, ein sprödes Versagen des Werkstoffes, d.h. einen Bruch.

Für die in modernen Autos verwendeten hochfesten Stähle liegen bislang kaum Untersuchungen vor, durch die der Einfluss von Wasserstoff auf das Materialverhalten unter praxisnahen Bedingungen beurteilt werden kann. Daher haben wir uns

diesem Thema in Zusammenarbeit mit unserem Industriepartner ThyssenKrupp Steel Europe AG in den letzten Jahren intensiv gewidmet.

Ein besonderes Augenmerk lag auf hochfesten Mehrphasenstählen. Ein Beispiel für einen Mehrphasenstahl, der aus den vier Phasen Ferrit, Austenit, Bainit und Martensit besteht, ist in Abb. 6 dargestellt. Das Besondere bei diesem Werkstoff ist der Austenit, der bei der Formgebung zum Bauteil ebenfalls in Martensit umwandelt und so dem Werkstoff eine noch höhere Festigkeit verleiht. Aber nicht nur durch diese Transformation, sondern auch durch die mit der Umformung einhergehende Kaltverfestigung gewinnt der Stahl eine etwa viermal so hohe Festigkeit wie die bisher verwendeten Tiefziehqualitäten.

Doch sowohl durch die Kaltverfestigung als auch durch die Phasentransformation vom Austenit zum Martensit steigt auch die Anfälligkeit für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion, wenn der Stahl die kritischen Festigkeitswerte $> 800 \text{ N/mm}^2$ überschreitet.

Ist das nun für den Autobau gefährlich? Um diese Frage zu beantworten, untersuchten wir das Verhalten der Mehrphasenstähle unter Wasserstoffeinfluss und den Aspekt der Kaltverfestigung. Dazu belasteten wir gekerbte Proben statisch auf

unterschiedlichen Lastniveaus. Die Zeit bis zum spontanen Versagen der Probe gilt als Maß für die Wasserstoffempfindlichkeit. Tritt innerhalb von langen Zeiten kein Bruch auf, gilt der Stahl als unempfindlich für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion. Dieses Prüfverfahren bezeichnet man als Zeitstandprüfung.

Im Bereich des Kerbs verformt sich der Werkstoff unter Belastung besonders stark, was zu einer lokalen Kaltverfestigung führt. Zur systematischen Untersuchung des Materialverhaltens unter Wasserstoffeinfluss müssen wir das genaue Ausmaß dieser Härtung kennen. Wir haben sie durch Mikrohärtemappings untersucht (Abb. 7). Bei dem verwendeten Vickers-Härteprüfverfahren wird ein pyramidenförmiger Diamant mit einer bestimmten Last in den Werkstoff eingedrückt. In Bereichen höherer Werkstoffhärte dringt der Diamant nicht so tief in den Werkstoff ein wie in Bereichen geringerer Härte und hinterlässt deshalb einen messbar kleineren Eindruck. In unserem Beispiel liegt die Kraft, mit der die Diamantpyramide in den Werkstoff eingedrückt wurde, bei 2 N ($= 200 \text{ Gramm}$). So konnten wir die Werkstoffaufhärtung in den verformten Zonen des Kerbs hoch ortsauflösend messen.

Um nun das Materialverhalten auch in Abhängigkeit von unterschiedlichen Was-

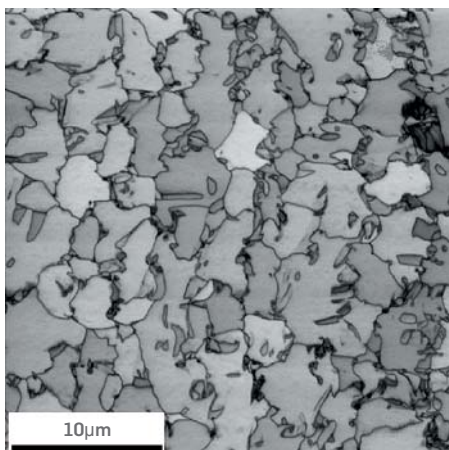


Abb. 6a: Werkstoffgefüge eines Mehrphasenstahls

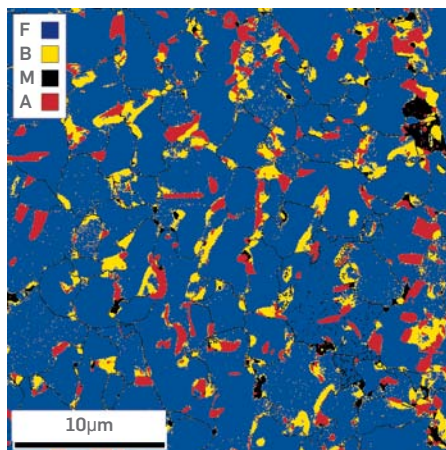


Abb. 6b: Verteilung der Phasen Ferrit, Bainit, Martensit und Austenit

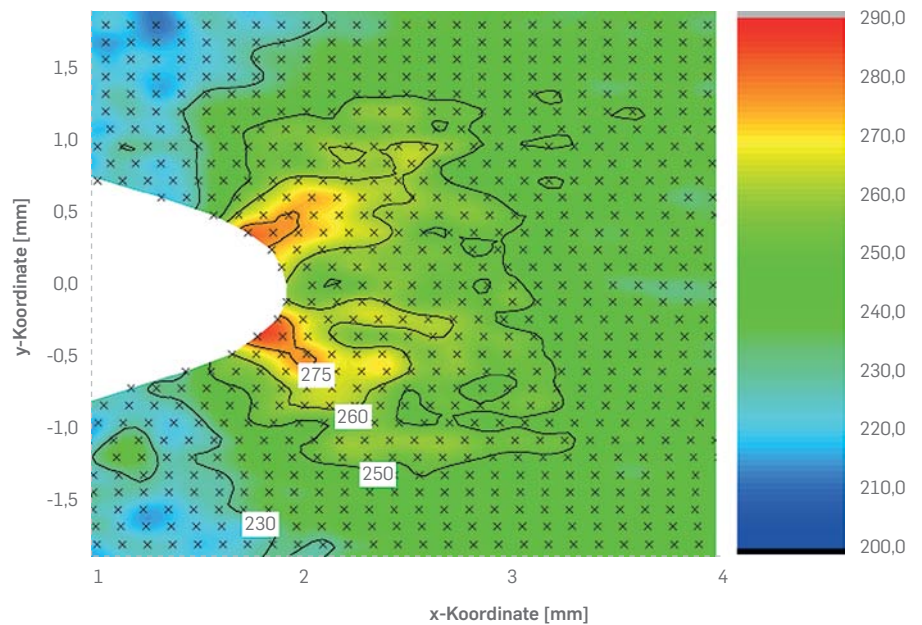
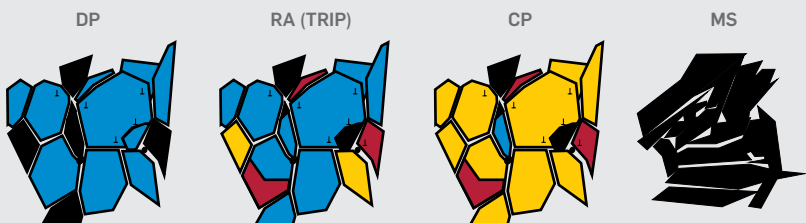


Abb. 7: Mikrohärtemapping auf der Oberfläche einer Kerbzeitstandprobe. Im Bereich maximaler plastischer Verformung weist der Stahl die höchsten Härtewerte auf (Angaben in Vickershärte HV0,2). Die rot eingefärbten Bereiche stellen Zonen mit einer besonders hohen Härte dar.

■ info

Mehrphasenstähle enthalten verschiedene Gefügebestandteile: ferritische und austenitische Phasen, Bainit- und Martensitphasen. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich teils in ihrer Kristallstruktur, ihrer Versetzungsstruktur und ihrer chemischen Zusammensetzung. Bei Mehrphasenstählen bedient man sich zur Festigkeitssteigerung vorrangig der Gefügehärtung. So wird über die Regulierung der Art und Menge der Gefügebestandteile die Werkstofffestigkeit angepasst. Die Einstellung der Gefügebestandteile erfolgt über die Stahlzusammensetzung und eine werkstoffspezifische Wärmebehandlung. Ferritische und austenitische Gefügebestandteile besitzen eine geringere Festigkeit als Bainit oder Martensit (s. Abb.). Über das Verhältnis der einzelnen Phasen zueinander kann man die Werkstoffeigenschaften genau steuern.

Zunehmende Werkstofffestigkeit



■ Ferrit (200-500 N/mm²) ■ Bainit (500-1200 N/mm²)
■ Austenit (600 N/mm²) ■ Martensit (1200-2400 N/mm²)

serstoffgehalten zu untersuchen, muss der Stahl vor der Zeitstandprüfung definiert mit Wasserstoff beladen werden (s. Abb. 2). Dabei wird die zu beladende Probe in einem elektrisch leitenden Medium als Kathode und eine Gegenelektrode als Anode geschaltet. An der Kathode entwickelt sich beim Anlegen einer Gleichspannung Wasserstoff, der in den Stahl gelangt. Über die Stärke des Stromes, die Beladezeit und die leitende Flüssigkeit kann man den Wasserstoffgehalt im Stahl exakt auf unterschiedliche Niveaus einstellen. Die gezielte Zugabe von Promotoren erhöht den Wasserstoffeintrag in den Stahl weiter. In Kooperation mit dem Institut für Werkstofftechnologie in der Schweiz ist uns auch der Nachweis der lokalen Wasserstoffanreicherung im Bereich des Kerts mit einem elektrochemischen Verfahren und einer Mikrokapillare gelungen (Abb. 8).

Variiert man systematisch die Belastungshöhe und den Wasserstoffgehalt im Stahl, so ergibt sich für jeden untersuchten Mehrphasenstahl ein Zeitstandschaubild (Abb. 9). Hierin können die Automobilhersteller für die einzelnen Stahlsorten mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten

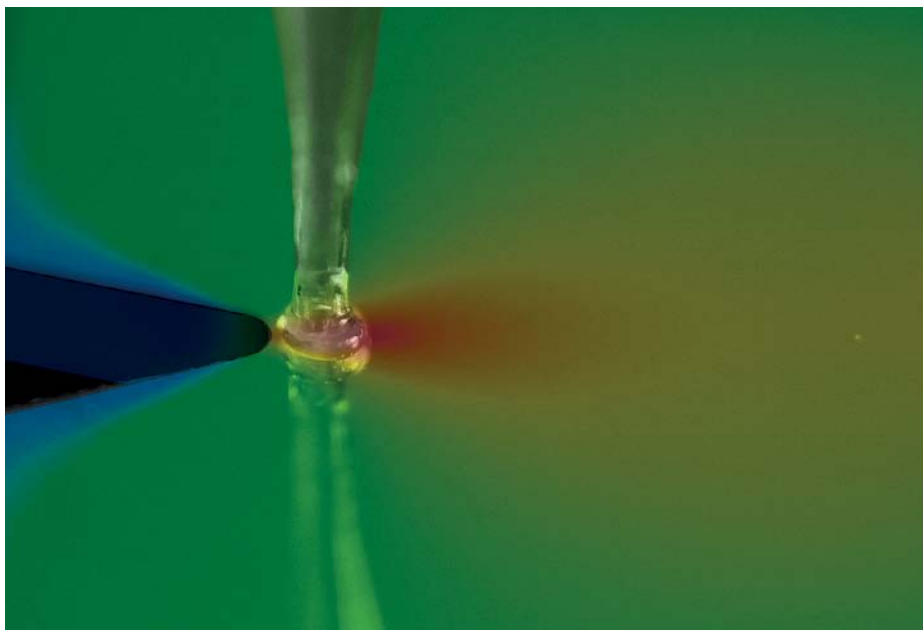


Abb. 8: Lokale Wasserstoffanalyse an einer belasteten Kerbzeitstandprobe mit einer Mikrokapillare mit 100 µm Öffnungsdurchmesser. Die rot eingefärbten Bereiche zeigen die Stellen maximaler Wasserstoffkonzentration.

die Grenzbelastungen ablesen, unterhalb derer keine Schädigung des Stahls durch Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion auftritt.

Unsere Untersuchungen an den hochfesten und zusätzlich kaltverfestigten Mehrphasenstählen haben ergeben, dass die zur Rissbildung notwendigen Belastungen deutlich oberhalb der üblichen Betriebsbelastungen von Automobilen liegen und sehr hohe Wasserstoffgehalte erforderlich wären, um Risse zu erzeugen. Die untersuchten Mehrphasenstähle sind also eher als unempfindlich für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion einzustufen.

Sowohl für die Stahl- als auch für die Automobilhersteller sind die Untersuchungsergebnisse ein gutes Zeichen und ermöglichen eine klare Abgrenzung für einen weitgehend sorgenfreien Einsatz von hochfesten Mehrphasenstählen im Karosseriebau.

Dr.-Ing. Sebastian Kühn, Dipl.-Ing. Fabian Unterumsberger, Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl, Lehrstuhl Werkstoffprüfung, Institut für Werkstoffe der RUB

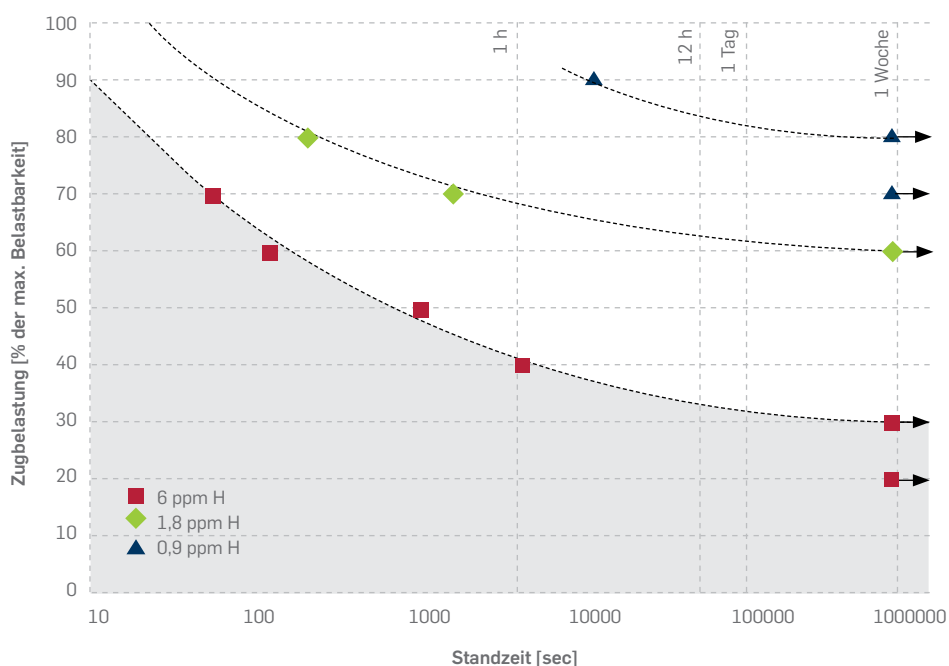


Abb.9: Zeitstandschaubild zur Beurteilung kritischer Spannungen und Wasserstoffgehalte: Normierte, gekerbte Proben werden bei unterschiedlichem Wasserstoffgehalt einer konstanten Zugbelastung ausgesetzt. Nach einiger Zeit kommt es zum Bruch – je mehr Wasserstoff anwesend ist und je höher die Zugbelastung ist, desto eher. Bei 6 ppm Wasserstoff und einer Zugbelastung von 90% brach die Probe nach rund 50 Sekunden, bei 40% Belastung erst nach einer Stunde. Werden die Stähle im grau gefärbten Belastungsbereich genutzt, besteht dennoch keine Gefahr für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion, selbst bei Wasserstoffgehalten, die im normalen Fahrzeugbetrieb nicht erreicht werden.