



Sicherheit in Technik und Chemie

Enrico Steppan

**Zur Analyse der Eigenschaftsdegradation
und des Bindungsverhaltens von Wasserstoff
in höherfesten Feinkornbaustählen**

BAM-Dissertationsreihe | Band 172

Dipl.-Ing. Enrico Steppan

**Zur Analyse der Eigenschaftsdegradation
und des Bindungsverhaltens von Wasserstoff
in höherfesten Feinkornbaustählen**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

**Zur Analyse der Eigenschaftsdegradation
und des Bindungsverhaltens von Wasserstoff
in höherfesten Feinkornbaustählen**

2023

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8104-72222
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de
Layout: BAM-Referat Z.8
ISSN 1613-4249

Die BAM ist eine wissenschaftlich-technische Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz.

Zur Analyse der Eigenschaftsdegradation und des Bindungsverhaltens von Wasserstoff in höherfesten Feinkornbaustählen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Enrico Steppan

geb. am 28.03.1985 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Kannengießer

Prof. Dr.-Ing. habil. Knuth-Michael Henkel

Promotionskolloquium am 10.10.2022

Zusammenfassung

Der Stahlbedarf in Deutschland wird maßgeblich neben dem Automobilssektor vom Maschinenbau und allgemeinen Bauwesen geprägt. In diesen Segmenten werden qualitativ hochwertige Stähle mit höchsten Ansprüchen an Festigkeit, Verformungsfähigkeit, schweißtechnische Verarbeitung und sicherheitsrelevante Aspekte gestellt. Wichtige Vertreter, welche diesen Ansprüchen gerecht werden, sind die heutigen modernen höherfesten FKB. Aus der Entwicklung dieser Stähle kristallisierten sich in den letzten Jahrzehnten verschiedene Legierungskonzepte und Herstellungsrouten heraus. Dem liegt neben essentiellen Eigenschaften, z.B. Streck- und Zugfestigkeit, noch weitere Anforderungen, bspw. Kaltumformbarkeit, Kerbschlagzähigkeit und Verschleißfestigkeit, zugrunde. Zunehmend werden im genormten Bereich mit Streckgrenzen bis 700 MPa neben den vergüteten Stählen (Q) auch thermomechanische Stähle (M) eingesetzt. Ein immerwährender paralleler Begleiter während der Stahlherstellung und -verarbeitung ist Wasserstoff.

Wasserstoff wird in den nächsten Jahren als Schlüsselement für eine nachhaltige Energiewirtschaft angesehen. Aus heutiger Sicht ist Wasserstoff ein Hoffnungsträger für eine klimafreundliche Energiewirtschaft und zukunftsfähige Industrie. Forschung und Industrie arbeiten intensiv an der Erschließung und Weiterentwicklung des enormen Potentials, um eine höhere Nutzbarkeit zu erreichen. Die Gründe liegen zum einen darin, dass Wasserstoff als Brennstoff unproblematisch (Umweltverträglichkeit und Verfügbarkeit) ist und zum anderen ein hervorragender Energieträger ist. Wasserstoff ist durch seine gebundene Form erst nach dem Lösen aus chemischen Verbindungen zugänglich. Dies geschieht für eine Nutzbarmachung in einer zukunftsfähigen Energiewirtschaft gezielt. Demgegenüber stehen Prozesse, wodurch Wasserstoff aus seiner chemischen Verbindung gelöst wird und aufgrund seiner Größe bzw. geringsten Atommasse von Werkstoffen aufgenommen wird. Damit verbunden interagiert der aufgenommene Wasserstoff mit dem Gefüge und kann zu einer negativen Beeinflussung der Eigenschaften des Werkstoffs führen.

Wasserstoff kann Degradationsprozesse in Stählen verursachen, die sich insbesondere auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Diese Mechanismen können wasserstoffunterstützte Risse in höherfesten Stählen während der Herstellung oder im industriellen Einsatz verursachen. Elektrochemisch beladene Zugproben zeigen ein unterschiedliches Degradationsverhalten in ihren Eigenschaften. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Gitterdefekten in unterschiedlichen mikrolegierten Systemen und wärmebeeinflussten Zonen in den schweißbaren Feinkornbaustählen. Die Ergebnisse zeigen eine klare Abhängigkeit zwischen Mikrolegierung und Herstellungsprozess dieser Stahlsorten, respektive ihrer simulierten wärmebeeinflussten Bereiche.

Abstract

In addition to the automotive sector, demand for steel in Germany is dominated by mechanical engineering and general construction. These segments demand high-quality steels with the highest requirements in terms of strength, formability, welding processing and safety aspects. Important representatives that meet these requirements are today's more modern high-strength FKB. In the development of these steels, various alloying concepts and production routes have crystallized in recent decades. In addition to essential properties, e.g. yield and tensile strength, this is also based on other requirements, e.g. cold formability, notched impact strength and wear resistance. Increasingly, thermomechanical steels (M) are being used in addition to quenched and tempered steels (Q) in the standardized range with yield strengths up to 700 MPa. An ever-present parallel companion during steel production and processing is hydrogen.

Hydrogen is seen as a key element for a sustainable energy economy in the coming years. From today's perspective, hydrogen is a beacon of hope for a climate-friendly energy economy and sustainable industry. Research and industry are working intensively on tapping and further developing the enormous potential in order to achieve greater usability. The reasons are, on the one hand, that hydrogen is unproblematic as a fuel (environmental compatibility and availability) and, on the other hand, that it is an excellent energy carrier. Due to its bonded form, hydrogen is only accessible after dissolution from chemical compounds. This is done in a targeted manner for utilization in a sustainable energy economy. In contrast, there are processes by which hydrogen is released from its chemical compound and absorbed by materials due to its size or lowest atomic mass. In connection with this, the absorbed hydrogen interacts with the microstructure and can lead to a negative influence on the properties of the material.

Hydrogen can cause degradation processes in steels that affect mechanical properties in particular. These mechanisms can cause hydrogen-assisted cracking in higher strength steels during fabrication or in industrial use. Electrochemically loaded tensile specimens show different degradation behavior in their properties. The present work describes the interactions between hydrogen and lattice defects in different microalloyed systems and heat affected zones in the weldable fine grain structural steels. The results show a clear dependence between microalloying and manufacturing process of these steels, respectively their simulated heat affected zones.

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 9.4 „Integrität von Schweißverbindungen“ an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin.

Ich bedanke mich von ganzem Herzen bei meinem Doktorvater und Fachbereichsleiter Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Kannengießer für das entgegengebrachte Vertrauen, die geführten Diskussionen, die Schaffung aller notwendigen Rahmenbedingungen während meiner Tätigkeit im Fachbereich 9.4 und letztendlich für die Fertigstellung meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Knuth-Michael Henkel für das Interesse und die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation.

Für die fachlichen Diskussionen, die zahlreichen wissenschaftlichen Beiträge und wertvollen Ratschläge bis zum Abschluss dieser Arbeit danke ich von Herzen Herrn Dr.-Ing. Tobias Mente, Herrn Dr.-Ing. Arne Kromm und Herrn Jun.-Prof. Dr.-Ing. Michael Rhode. Es war mir eine Freude mit Euch zusammenzuarbeiten.

Herzlich danken möchte ich den Kollegen der Fachbereiche 9.3 „Schweißtechnische Fertigungsverfahren“ und 9.4 für die gemeinsame Zeit sowohl in der BAM als auch die schönen Stunden außerhalb der BAM. Insbesondere möchte ich mich für die Spezialkonstruktionen im Bereich der Prüftechnik bei Herrn Andreas Hannemann herzlich bedanken. Für die Unterstützung zahlreicher Versuche und Analysen danke ich Herrn Peter Friedersdorf, Herrn Michael Richter, Herrn Marco Lammers, Herrn Thomas Michael, Frau Marina Marten, Frau Mareike Kirstein und Herrn Klaus Scheideck. Ich danke dem Fachbereich 9.2 „Versuchsanlagen und Prüftechnik“ für die großartige Unterstützung. Ohne die Kollegen aus der Feinwerkstatt, insbesondere Herrn Stefan Fröse, hätte ich diese Arbeit nicht mit Leben füllen können. Für die Geduld und Ausdauer während der Anfertigung zahlreicher Proben bin ich zutiefst dankbar. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Romeo Saliwan-Neumann für die umfangreichen Analysen am REM.

Herrn Philipp Mantzke möchte ich besonders für seine großartigen Impulse und tatkräftige Unterstützung bei der Auswertung zahlreicher Daten herzlich danken.

Ich möchte Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Böllinghaus für den Einstieg in das komplexe Thema Wasserstoff in Stahl sowie für die Heranführung an das wissenschaftliche Arbeiten danken.

Die BAM bot mir die Möglichkeit die vielfältigen Werkstoffprüfeinrichtungen, Fertigungsanlagen und die unglaubliche Expertise der Kollegen aus den anderen Fachbereichen nutzen zu können. Danke dafür!

Für die Ausdauer, Geduld und intensive Unterstützung während meiner Dissertation bin ich meiner Partnerin Jennifer Deutscher grenzenlos dankbar.

Die Kraft und die Liebe meiner Eltern gaben mir immer die notwendige Unterstützung zur Erreichung meiner Ziele. Rückblickend ist meine berufliche Entwicklung für mich ein persönliches Wunder, geprägt von großen emotionalen Abschnitten, ihr werdet mir beipflichten.

Euch gilt mein unendlicher Dank und deswegen widme ich diese Arbeit meinen Eltern Pia und Gottfried Steppan.

Enrico Steppan

Wernigerode/Berlin, Juni 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	5
2.1	Herstellung und Eigenschaften	5
2.1.1	Gegenüberstellung vergütet vs. thermomechanisch.....	13
2.2	Schweißen höherfester Feinkornbaustähle	23
2.3	Eigenschaftsdegradation - wasserstoffunterstützte Kaltrisse.....	34
2.3.1	Theorien der wasserstoffunterstützten Rissbildung.....	34
2.3.2	Reduzierung des Risikos der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung	43
2.4	Wasserstofftransport im Metallgitter	45
2.4.1	Wasserstoffaufnahme.....	45
2.4.1.1	Während des Schweißens	48
2.4.2	Diffusion und Trapping.....	49
2.4.2.1	Quantifizierung der Aktivierungsenergie in höherfesten FKB über die Thermische Desorptionsanalyse.....	57
2.4.2.2	Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten.....	61
2.4.3	Effusion	64
2.5	Zusammenfassung zum Kenntnisstand	65
3	Aufgabenstellung	67
4	Experimentelles.....	69
4.1	Werkstoffe.....	69
4.2	Zugversuch	70
4.3	Herstellung des schweißsimulierten Gefüges	71
4.3.1	Abschreck- und Umformdilatometer	71
4.3.2	Anlage zur Simulation eines Schweißnahtgefüges.....	73
4.3.3	Übertragbarkeit und Vergleich	75
4.4	Wasserstoffbeladung	75
4.5	Wasserstoffbestimmung mittels Trägergasheißextraktion.....	76
4.6	Bestimmung Diffusionskoeffizienten	77
4.6.1	Permeationsaufbau und Durchführung	77
4.6.2	Isotherme Bestimmung mit Trägergasheißextraktion	78

4.7 Thermische Desorptionsanalyse	80
4.7.1 Durchführung	81
4.8 Quantitative Ermittlung der probenspezifischen Temperatur.....	82
5 Ergebnisse und Diskussion	85
5.1 Gefügecharakterisierung.....	85
5.1.1 Qualitative Gefügecharakterisierung.....	85
5.1.2 Korngröße/-orientierung und Phasenverteilung mittels EDX/EBBSD	86
5.1.3 Wärmeinflusszone	98
5.1.3.1 Analyse der Korngröße in der WEZ	98
5.1.3.2 Analyse der Löslichkeitsprodukte in Abhängigkeit der Temperatur	100
5.1.3.3 Analyse der Phasenanteile in der WEZ.....	102
5.2 Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff	108
5.2.1 Grundwerkstoff	108
5.2.1.1 Wirkung des Wasserstoffs im Übergangsbereich elastisch/plastisch	111
5.2.2 Wärmeinflusszone	119
5.2.2.1 Mechanisch-technologische Gütewerte der WEZ vergütet vs. thermomechanisch	120
5.3 Bewertung der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff	163
5.3.1 Wahre Bruchdehnung der Grundwerkstoffe	165
5.3.2 Wahre Bruchdehnung in der WEZ	166
5.4 Diffusion	172
5.4.1 Permeationsexperimente	172
5.4.1.1 Einfluss der Versuchsparameter auf die Permeationsexperimente.....	175
5.4.2 Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten	181
5.4.2.1 GWS S690QL und S700MC	181
5.4.2.2 WEZ S690QL und S700MC.....	183
5.5 Thermische Desorptionsanalyse	191
5.5.1 Wasserstofflöslichkeit GWS und WEZ.....	191
5.5.2 Desorptionskurven und Peakanalyse.....	193
5.5.3 Trappingcharakteristik GWS	197
5.5.4 Trappingcharakteristik WEZ.....	199
5.6 Konzept zur Bewertung der Sensibilität.....	202

6 Schlussfolgerungen	205
Literaturverzeichnis	211
Abbildungsverzeichnis	227
Tabellenverzeichnis.....	235
Symbol und Abkürzungsverzeichnis	237
Anhang	245

1 Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten hat sich die Rohstahlproduktion mehr als verdoppelt, Abbildung 1 (links) [1]. Die weltweite Stahlproduktion lag im Jahr 2018 bei rund 1,8 Mrd Tonnen. Stahl ist mit seiner Vielzahl an Legierungselementen vollständig recyclebar und damit ein nachhaltiger Werkstoff [2]. Stahl etablierte sich aufgrund seiner vielschichtigen Eigenschaften als Konstruktionswerkstoff für Schiffe, Brücken, Fahrzeuge, Gebäude bis hin zur Luft- und Raumfahrt. Insbesondere die heutige Adaption bezüglich der mechanischen Eigenschaften, Verarbeitbarkeit und Anwendung verdeutlichen die enorme Bedeutung dieses Konstruktionswerkstoffes. In den vergangenen Jahrzehnten hat die Entwicklung dieser Eigenschaften, ausgehend vom Festigkeitsniveau S235 hin zu S1300, einen enormen Sprung erfahren, Abbildung 1 (rechts). Weiterführend sind auch die Ansprüche an diese Stähle in zahlreichen Industriezweigen, wie z.B. im Fahrzeug-, Brücken- und Anlagenbau oder auch in der Energietechnik (z.B. Windkraftanlagen) zur Energiewende stetig gestiegen. Einen wichtigen Beitrag zu einer ressourcenschonenden und nachhaltigen Energie- bzw. Umweltpolitik zur Energiebereitstellung leisten die Offshore-Windparks aufgrund des enormen Potentials des durchschnittlichen Windaufkommens auf hoher See. Die große Nachfrage an Stahl wird allein durch diesen hohen Bedarf an Windenergieanlagen anhalten. Eine Turmkonstruktion einer Landanlage veranschlagt durchschnittlich 80 t/MW. Für Offshore-Windenergieanlagen kann eine doppelte Stahlmenge im Vergleich zu Landanlagen angenommen werden. Wirtschaftliche als auch konstruktive Aspekte führen zu immer höheren Anforderungen hinsichtlich der Verarbeitung als auch an die Festigkeit der eingesetzten Werkstoffe. Einen wichtigen Beitrag zur Erfüllung dieser Aspekte leisten höherfeste Feinkornbaustähle (FKB).

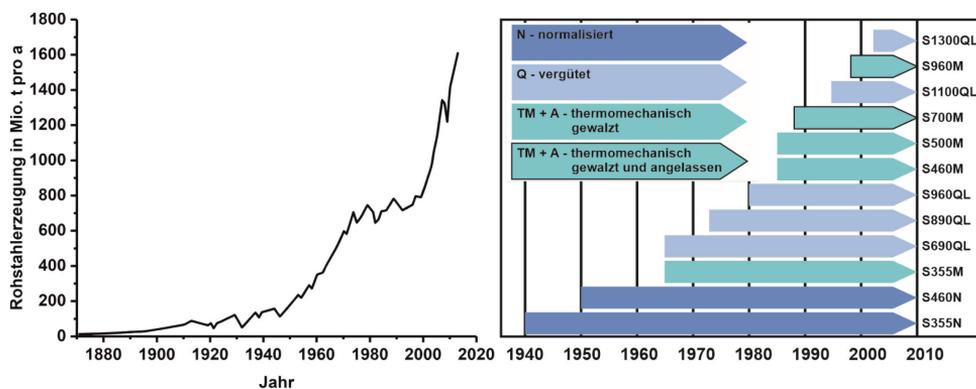


Abbildung 1: Weltweite Rohstahlherzeugung nach [1] (links); Entwicklung höherfester Feinkornbaustähle (rechts), nach [3]

In der Anwendung und Verarbeitung höherfester FKB werden leichte Konstruktionen angestrebt. Neben dem Design ist das Einsparpotential von Material und damit verbunden die Absenkung der Masse von großer Bedeutung. Ein wesentliches Merkmal der höherfesten FKB ist die höher ertragbare Spannung gegenüber normalfesten Stählen. Somit kann bei einer gegebenen Spannung der Querschnitt eines Bauteils oder einer Konstruktion verringert werden. Infolgedessen wird im Bauteil Masse eingespart. Damit sinken die Kosten aufgrund der geringeren zu füllenden Querschnitte mit Schweißzusatzwerkstoffen bzw. kürzerer Schweißzeiten [4]. Dadurch kann ein überlegter Ressourcenhaushalt und eine Minimierung der CO₂ Emissionen angestrebt werden.

Ein wichtiger Sektor für höherfeste FKB ist der Mobilkranbau. Dort werden FKB aufgrund ihrer hohen Festigkeit und des resultierenden hervorragenden Verhältnisses aus Tragkraft zur Gesamtmasse eingesetzt. Zur Modernisierung und Umbau des 120 m hohen Bürohochhauses am Steglitzer Kreisel, welches Wohnraum bereitstellen soll, ist ein Turmdrehkran auf dem Dach für weitere Arbeiten (Ausbau, Fassade) erforderlich. Mit Hilfe eines 150 m hohen Auslegers eines Mobilkranes kann dieser an eine Stahlkonstruktion auf dem Dach montiert werden, siehe Abbildung 2. Sehr hohe Hublasten bis 1000 t und das Anheben auf über 100 m erfordern bei Industrieanlagen oder während der Installation von Windenergieanlagen (Abbildung 2) höherfeste FKB aufgrund einer möglichst geringen Transportmasse (Eigenmasse) des Kranes. Die Einhaltung der für Autokrane, als Teilnehmer der StVZO, zulässigen Achslast von 12 t ist in Deutschland nur durch konsequenten Leichtbau realisierbar [5].

Allgemein werden Baustähle mit einer Streckgrenze über 355 MPa als höherfest bezeichnet. Die gute Schweißbeignung dieser Stähle erlaubt effiziente Lösungen für den Leichtbau. In den letzten Jahrzehnten wurde intensiv in der Stahlientwicklung geforscht und entwickelt. Die Weiterentwicklung erfolgte durch angepasste Verfahren während der Wärmebehandlung und Metallurgie, durch enge Grenzen der chemischen Zusammensetzung, hohen Reinheitsgrad und durch die Homogenität des Gefüges, Phasenanteile als auch durch die Anpassung der Korngröße. Das Eigenschaftsprofil heutiger höherfester FKB kann durch unterschiedliche Verfahrensrouten wie normalisierend (N), thermomechanisch (M) oder vergütet (Q) eingestellt werden. Somit lassen sich Stähle gleicher Festigkeitsklasse mittels unterschiedlicher Legierungskonzepte und Herstellungsrouten realisieren, Abbildung 1 (rechts). Der Leichtbau und die gleichzeitige Steigerung der Festigkeitskennwerte werden durch die Bereitstellung von vergüteten (Q) und thermomechanisch gewalzten (M) FKB ermöglicht. Parallel zur Weiterentwicklung der vergüteten FKB wurde das Eigenschaftsprofil der M Stähle durch eine komplexe Wechselwirkung aus mehrstufigen Walzverfahren und einem angepassten Legierungskonzept weiterentwickelt.



Abbildung 2: Einsatz eines Mobilkranes mit Auslegerlänge von 150 m zur Installation eines Turmkranes aufs Bürohochhaus (120 m) am Steglitzer Kreisel in Berlin (links) und Aufbau einer Windkraftanlage Salzgitter (rechts)

Mikrolegierungselemente wie Niob, Titan und Vanadium erlauben in Kombination mit abgestimmten Herstellungsparametern eine Absenkung des Kohlenstoffgehaltes bei einer adäquaten Festigkeit im Vergleich zu den vergüteten FKB. Dies unterstützt die schweißtechnische Verarbeitung und erweitert den Einsatz höherfester FKB signifikant. Neben der Verwendung in der Öl- und Gasindustrie werden die MC Stähle für Offshore-Strukturen, Landmaschinen, Fahrzeuganwendungen und im Hochhaus- bzw. Brückenbau eingesetzt. Auch hier kann durch die höhere Festigkeit der Materialeinsatz minimiert werden und dadurch können hohe wirtschaftliche Vorteile genutzt werden. Zunehmend werden aufgrund adäquater Festigkeitslevel zwischen den verschiedenen Herstellungsrouten eine alternative Verwendung bzw. alternativer Einsatz zum Tragen kommen.

Die stetige Entwicklung dieser Stähle mit ihrem gestiegenen Festigkeitsniveau wird über Jahrzehnte von dem Problem eines unerwünschten Stahlbegleiters, nämlich Wasserstoff, verknüpft. Dieser kann bereits durch die Herstellung im Metallgitter vorliegen. Aber insbesondere durch eine schweißtechnische Verarbeitung ist eine Aufnahme ins Gefüge stets gegeben. Grundlegend verursacht der aufgenommene Wasserstoff eine Abnahme des Verformungsvermögen und generalisiert die Wirkung dieses Phänomens als „Wasserstoffversprödung“. Damit verbunden ist häufig eine starke Abnahme der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Duktilität. Diese wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung kann zum vollständigen Versagen eines Bauteils führen.

Mit steigender Festigkeit der FKB werden deutlich höhere Anforderungen bezüglich der schweißtechnischen Verarbeitung gestellt. Der im Gefüge befindliche Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften derart negativ, dass diese verschieden stark abnehmen bzw. degradiert werden. Die Degradation der mechanischen Eigenschaften, hervorgerufen durch den aufgenommenen Wasserstoff, kann im Bereich der schweißtechnischen Fertigung durch eine Interaktion aus einer kritischen Mikrostruktur, einer Wasserstoffkonzentration und einer mechanischen Beanspruchung zu einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung führen. Dies kann und führte in den letzten Jahren zu Schadensfällen mit teils verheerendem Ausgang [6]. Aus diesem Grund ist neben der Entwicklung der Stähle ein starker Fokus auf die Untersuchung der Wirkung des Wasserstoffs im Stahl, insbesondere für die schweißtechnische Verarbeitung zu legen. Schwerpunkte bilden hierbei neben der Wärmeführung die Vermeidung der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff und damit verbunden die Reduzierung des Risikos einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung. Es ist bekannt, dass mit steigender Festigkeit der FKB die Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff signifikant ansteigt [7, 8].

Es existieren zum derzeitigen Kenntnisstand verschiedene Modellvorstellungen, wobei die Mechanismen der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff kontrovers diskutiert werden. Die Literatur zeigt, dass vor allem mikrostrukturelle Merkmale (Wasserstofffallen unterschiedlicher Bindungsenergie) die Löslichkeit des Wasserstoffs verändern und dessen Mobilität beeinflussen. Die Eigenschaftsdegradation realer Gefüge höherfester FKB durch Wasserstoff ist auf alleiniger Basis der existierenden Modellvorstellungen nur sehr eingeschränkt bewertbar, d.h. die Modelle erlauben keine Vorhersage, wie hoch die Sensibilität eines Werkstoffs (höherfester FKB) gegenüber einer wasserstoffunterstützten Werkstoffschädigung aufgrund seiner Gefüge/Strukturmerkmale ausgeprägt ist.

2 Kennnisstand

2.1 Herstellung und Eigenschaften

Die Entwicklung der heutigen Baustähle (S) führte hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Ausprägung in chemischer Zusammensetzung und ihrem Herstellungsverfahren zu einer starken Differenzierung. Die Herstellung höherfester FKB ist insbesondere metallurgisch herausfordernder geworden. Die Variation der Mikrolegierungselemente (Nb, V, Ti) und andere Legierungsbestandteile (Mb, Si und Cr) werden aus verarbeitungstechnischer Sicht, Wirtschaftlichkeit und normativen Einschränkungen stark reglementiert. Deshalb ist die Wirkung der einzelnen festigkeitssteigernden Mechanismen gezielt einzusetzen. Die Anforderungen und Optimierung unterschiedlicher Zielgrößen führten zu einer differenzierenden Herstellung höherfester FKB. Die zeitliche Entwicklung der Stähle verdeutlicht den engen Zusammenhang zwischen der Art der Wärmebehandlung bzw. der chemischen Zusammensetzung und infolgedessen mit dem Eigenschaftsprofil bzw. Verarbeitungseigenschaften. Das grundlegende Unterscheidungsmerkmal ist der Lieferzustand. In Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und Herstellung (Wärmebehandlung) werden die höherfesten FKB formal zwischen normalgeglüht, vergütet und thermomechanisch gewalzt unterschieden, vgl. Tabelle 1. Wobei zur Erzielung höherer Festigkeitsklassen oberhalb 420 MPa primär entweder der vergütete (Q) oder der thermomechanisch gewalzte (M) Lieferzustand angewandt wird.

Tabelle 1: Übersicht Lieferzustände höherfester Feinkornbaustähle

	N	Q	M
	Normalgeglühter oder normalisierend gewalzter Zustand [9]	Vergüteter Zustand [10]	Thermomechanisch gewalzter Zustand [11]
Wärmebehandlung (WBH)	Walzen + Normalglühen oder normalisierendes Walzen; Abkühlung an ruhender Luft	Härten und Anlassen	Thermomechanisches Walzen mit/ohne Kühlsequenzen
Gefüge	feinkörniges ferritisch-perlitisches	Perlit, Bainit und Martensit	bainitisch-ferritisch
Festigkeitsniveau (nicht genormt)	S260N bis S420N	S460Q bis S960Q (S1100Q, S1300Q)	S315M bis S960M (S1100M)

Moderne höherfeste FKB zeichnen sich durch ein ausgewogenes Verhältnis aus hoher Festigkeit und guter Zähigkeit aus. Die Entwicklung der höherfesten FKB ist bestimmt durch ihre Anpassung und Weiterentwicklung der Legierungsbestandteile und durch die Anpassung des Herstellungsprozesses. Diese beiden signifikant wechselwirkenden Komponenten zeichnen das Eigenschaftsprofil der heutigen höherfesten FKB aus. Wie bereits angeführt ist die chemische Zusammensetzung entscheidend für das Eigenschaftsprofil. Die Mikrolegierungselemente wie Titan (Ti), Vanadium (V) und Niob (Nb) wirken sich in gelöster Form oder als feinst ausgeschiedene MX-Phasen (Carbide (C), Nitride (N)) auf Kornwachstum, Rekristallisation und auf die Versetzungsbewegung aus. Einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung und Wirkung der Elemente hat das unterschiedliche

Löslichkeits- und Ausscheidungsverhalten in Verbindung mit Kohlenstoff bzw. Stickstoff sowohl im γ als auch α -Gitter [12-14]. Die Abbildung 3 verdeutlicht die unterschiedliche Löslichkeit der Carbonitride im Austenit.

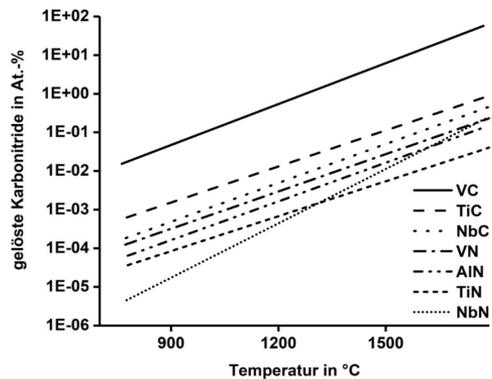


Abbildung 3: Gelöste Carbonitride in Atomprozent in Abhängigkeit der Temperatur im Austenit

Die Ausscheidung von Carbonitridpartikeln kann in verschiedenen Stadien während der Erzeugung und des Herstellungsprozesses von mikrolegierten höherfesten FKB entstehen. Hierbei werden drei Arten in Betracht gezogen. Die erste Art von Ausscheidungen wird bereits in der flüssigen Phase bzw. kurz nach der Erstarrung an der Flüssig-Fest-Grenzfläche und im δ -Ferrit gebildet. Diese Ausscheidungen sind äußerst stabil. Die größeren Partikel sind nicht in der Lage die Rekristallisation von Austenit zu beeinflussen. Die kleineren hingegen verzögern effektiv die Vergrößerung im Austenit im Zuge des Wiedererwärmens bzw. vorm Einsetzen der letzten Walzphase oder während des Schweißens [14, 15]. Gewöhnlich handelt es sich dabei um Oxide (CaO , Al_2O_3 , SiO_2) oder Sulfide (MnS), in einigen Stählen auch Nitride (bspw. AlN) und gelegentlich Carbonitride. Heterogene Ausscheidungen im Austenit werden häufig an AlN -, MnS - und TiN -Phasen detektiert. Infolgedessen kann die Komplexität der Ausscheidungen, welche im Größenbereich liegen eine Kornfeinung im Austenit zu bewirken, stark ansteigen. Allerdings sind diese oft größer als $100\ \mu\text{m}$ und folglich für eine Kornfeinung ungeeignet [14]. Die zweite Art von Ausscheidungen wird im Austenit nach dem Lösungsglühen (bzw. Homogenisieren) und während der Warmumformung, bspw. durch kontrolliertes Walzen, bei abfallender Temperatur gebildet. Diese Ausscheidungen sind verformungsinduziert und können die Rekristallisation von Austenit effektiv verzögern [16]. Die Kornfeinung der mikrolegierten Stähle ist hauptsächlich auf diese Stähle zurückzuführen. In der Matrix höherfester mikrolegierter Stähle fungieren Versetzungen und Austenitkorn Grenzen als Bildungsstellen, erstere sind bei Nb-legierten besonders ausgeprägt. Die dritte Art von Ausscheidungen entsteht an der γ/α -Grenzfläche und im Ferrit während und nach der Umwandlung von der austenitischen in die ferritische Phase. Üblicherweise tritt durch diese Veränderung eine Ausscheidungsverfestigung im Ferrit auf und die Partikel sind fein dispers ausgeschieden.

Titan

Titan (Ti) besitzt eine hohe Affinität zu Stickstoff bzw. Kohlenstoff und ist für eine effektive Ausscheidungshärtung und Behinderung des Kornwachstums im Austenitgebiet unabdingbar. Untersuchungen von Penalba et al. [17] zum Einfluss des Ti und V auf die Korngröße von mikrolegierten Stählen ergaben, dass Ti-Gehalte von 0,015 bis 0,02 % in Kombination mit V das Kornwachstum optimal unterdrücken. Eine allgemeingültige Aussage zum optimalen Titangehalt in

höherfesten FKB ist nicht möglich und häufig eine Funktion mehrerer Faktoren. Mao et al. [18] untersuchten die Festigkeitssteigerung um circa 300 MPa auf 730 MPa durch eine Erhöhung des Ti-Gehalts von 0,016 auf 0,12 Gew.-%. Gleichzeitig wurde bei nahezu konstanter chemischer Zusammensetzung der Mn-Gehalt von 0,4 auf 1,1 Gew.-% erhöht. Aufgrund dessen wäre eine Erhöhung der TiC-Ausscheidungen gegenüber einer Bildung von TiN-Ausscheidungen zu erwarten. Diesen Zusammenhang bestätigen Arbeiten von Meyer et al. [19], in denen die Carbidbildung (TiC) bzw. die Zunahme der Streckgrenze durch einen höheren Mangengehalt unterstützt wird. Eine Erhöhung des Mn-Gehalts von 0,3 % Mn auf über 1,2 % Mn unterdrückt die Carbusulfidbildung und forciert eine stärkere Carbidausscheidung und folglich ist der Anstieg der Streckgrenze deutlich erhöht im Vergleich zu niedrigeren Mn-Gehalten [19]. Ein vergleichsweise hoher Mn-Gehalt unterstützt die Kornfeinung und verhindert effektiv das Wachstum von MX-Phasen im Nanometerbereich, indem die Austenit-Ferrit-Umwandlungstemperatur gesenkt wird. Darüber hinaus konnte durch eine Absenkung der Endwalztemperatur bzw. Aufrolltemperatur (coiling-temperature) die Ausscheidung von TiC im Austenit bei hoher Temperatur vermieden werden. Diese Partikel neigen bei höherer Temperatur zum Wachstum und würden nach der Umwandlung die wichtige kohärente Wirkung in der Ferritmatrix verlieren. Das Resultat ist eine signifikante Erhöhung des Volumenanteils bzw. der Anzahl extrem feinst ausgeschiedener Partikel kleiner 5 nm. Darüber hinaus wurde die Korngröße reduziert. Gegenüber dem modifizierten Stahl mit TiC-Ausscheidungen im Nanometerbereich wurden überwiegend Zementit- (Fe_3C) und TiN-Ausscheidungen detektiert [18].

Li et al. [20] untersuchte den Einfluss verschiedener Austenitisierungstemperaturen in Kombination mit verschiedenen Ti- bzw. Mn-Gehalten. Grundsätzlich unterdrückt Ti das Austenitkornwachstum durch stabile Ti-(C, N) bis circa 1300 °C sehr zuverlässig. Höhere Mn-Gehalte steigern die Härte durch bereits erwähnte Erniedrigung der $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlungstemperatur und erhöht die Anzahl feinerer kohärenter, teilweise semi-kohärenter, Ti-Ausscheidungen in der Ferritmatrix [20]. Die Abbildung 4 verdeutlicht zum einen die signifikante Zunahme der Festigkeiten durch Ti bzw. Mn gegenüber dem nichtlegierten Zustand (0,8-% Mn) und zum anderen die deutliche Abnahme der Bruchdehnung. Die Zunahme der Wiedererwärmungstemperatur erhöht die Ausscheidungsdichte und verkleinert die durchschnittliche Größe der Ausscheidungen. Dieser Zusammenhang erhöht den Anteil der Ausscheidungshärtung bzw. steigert die Festigkeit. Die TiN unterdrücken aufgrund ihrer Temperaturstabilität das Austenitkornwachstum und gleichzeitig können die TiC in Lösung gehen. Die Ausscheidungskinetik von TiC an Versetzungen fixiert die Korngrenzen und verzögert die Rekristallisation des Austenits effektiv. Während einer thermomechanischen Behandlung, insbesondere in der Fertigwalzphase, wird ein stark zeitig verformter Austenit, welcher in der Literatur als pancaked Gefügestruktur bezeichnet wird, erzeugt. Infolgedessen wird eine adäquate Keimbildungsstelle für den Ferrit bereitgestellt und daraus ergibt sich eine Kornverfeinerung während der Umwandlung [20, 21]. Die Absenkung der Erwärmungstemperatur von 1260 °C auf 1180 °C führt zu einer Zunahme der Kerbschlagarbeit, Abbildung 4. Die Summe aus einer effektiveren Ausscheidungshärtung, Kornfeinung und Anteilen einer höheren Mischkristallverfestigung mit Versetzungshärtung führen zu einer signifikanten Zunahme der Festigkeit. Soto et al. [13] belegt anhand thermodynamischer Untersuchungen die Größenverhältnisse der wichtigen Ti(X)-Phasen. Explizit beschreibt der Autor die überwiegend vorkommenden Ti(C, N)-Ausscheidungen und im Fall eines höheren Schwefelgehalts die Bildung von $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$. Als signifikant stellt sich heraus, dass der größte Effekt auf die Festigkeitssteigerung durch die TiC und ihre Größe hervorgerufen wird.

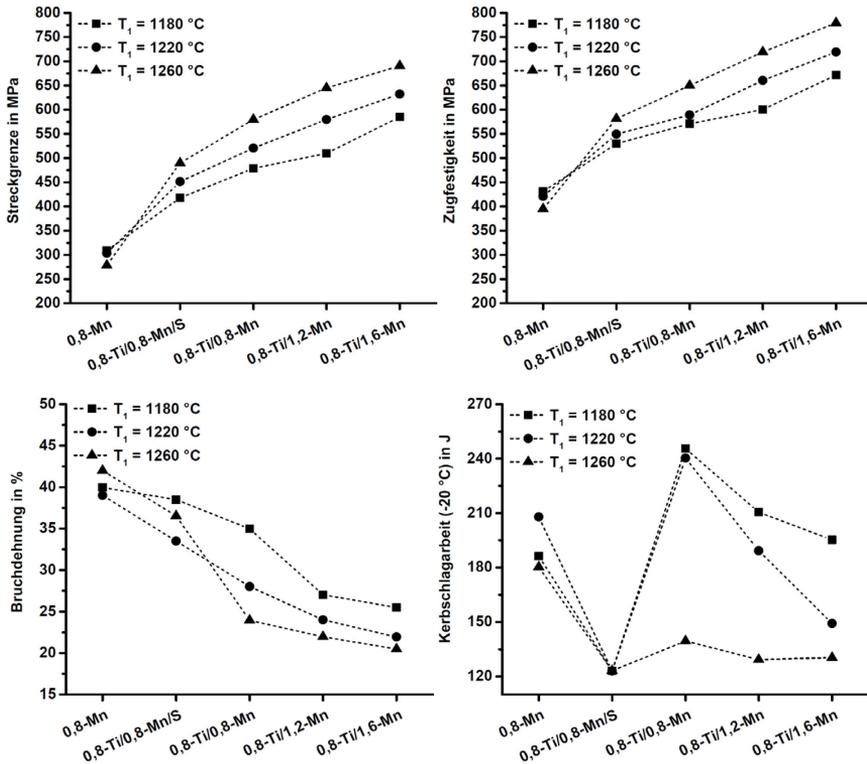


Abbildung 4: Einfluss der Wiedererwärmungstemperatur und Ti-/Mn-Gehalt auf die mechanischen Eigenschaften ((C: 0,06-0,07; Si:0,14-0,16; Mn: 0,80-1,63; P: 0,010-0,012; S: 0,003-0,014; Ti: 0,078-0,081; N: 0,0030-0,0034; Angaben in Gew.-%) nach [20]

Die Untersuchungen zeigen, dass die Anzahl an großen TiN- Ausscheidungen ($> 1 \text{ mm}$) mit zunehmenden Ti-Gehalt ansteigt und die Menge an Stickstoff minimiert, die in fester Lösung für die nachfolgende Bildung kleinerer TiN-Ausscheidungen im Austenit verbleibt, siehe Abbildung 5 links. Eine Absenkung des Ti-Gehalts von 0,132 Gew.-% bei konstanter chemischer Zusammensetzung auf 0,044 Gew.-% führt zur Erhöhung kleinerer TiN-Teilchen. Ein weiterer Zusammenhang ist die Zunahme der Anzahl von TiC Ausscheidungen mit steigendem Ti-Gehalt bei einem konstanten Anfangskohlenstoff. Die Anhebung des Ti-Gehalts auf 0,132 Gew.-% erhöht deutlich TiC-Ausscheidungen gegenüber dem abgesenkten Gehalt von 0,044 Gew.-%, siehe Abbildung 5 rechts. Die Temperaturstabilität von TiC-Ausscheidungen ist allerdings deutlich niedriger als die von TiN. Zusätzlich wird dadurch die Fähigkeit der Kornwachstumshemmung minimiert. Xu et al. [22] charakterisieren die TiN-Ausscheidungen als groß und kubisch. Dem gegenüber sind die TiC-Ausscheidungen sehr fein und kugelförmig. Nach Gladmann [23] existiert eine kritische TiN-Größe, welche die Hemmung des Kornwachstums beeinflusst. Eine Überschreitung würde die Funktion der Kornwachstumshemmung aufheben.

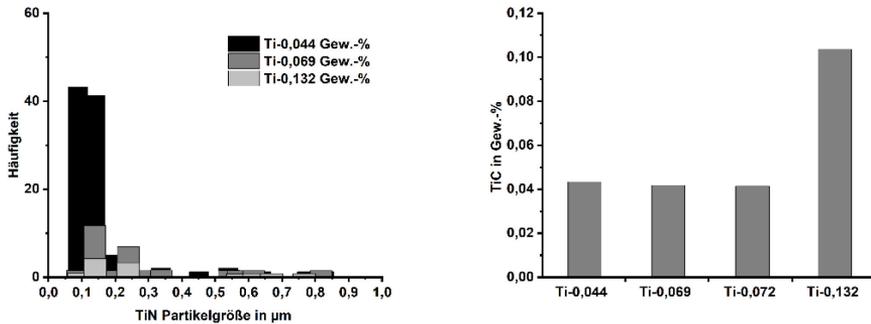


Abbildung 5: Größenverteilung der TiN-Ausscheidungen in Abhängigkeit des Ti-Gehalts (Analysenfläche $3450 \mu\text{m}^2$) (links); Gehalt TiC-Ausscheidungen in Abhängigkeit des Ti-Gehalts (rechts); mikrolegierter Stahl konstanter chemischer Zusammensetzung (C-Gehalt: 0,07 Gew.-%) nach Soto [13]

Daraus lässt sich folgendes festhalten: Die Erhöhung der Anzahl vorhandener TiN, unter Beachtung der TiN-Partikelgröße, resultiert aus einer höheren Korngrößenstabilität bis weit über $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ und kann eine signifikante Kornvergrößerung während des Schweißens verhindern, siehe 2.2.

Niob

Niob (Nb) bildet ebenfalls vergleichsweise starke und stabile Carbide bzw. Nitride im Metallgitter. In höherfesten FKB wird die verformungsinduzierte Ausscheidung von Nb-Carbonitride ($\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$) im unteren Temperaturbereich des Austenits genutzt. Nb verzögert die Austenit-Rekristallisation am effektivsten und forciert ein resultierendes feinkörniges Gefüge, siehe Abbildung 6. Der Grad der Austenit-Rekristallisation nimmt mit der Konzentration an gelöstem Nb bzw. mit abnehmender Haltetemperatur zu [24]. Die hauptsächliche Wirkung der Verzögerung wird durch die $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ -Ausscheidungen hervorgerufen, wodurch eine Verlängerung der Zeit auf die Austenitrekristallisation bzw. eine signifikant verlangsamte Rekristallisationswachstumsrate entsteht. Anzumerken sei nach Hansen [24], dass Mn-Gehalte von 1,3 % bis 2,0 % keinen wesentlichen Einfluss auf die Austenit-Rekristallisation oder auf die Ausscheidungscharakteristik von $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ haben. Die eingangs bereits erwähnte verformungsinduzierte Ausscheidung tritt im warmgewalzten Austenit in zwei Stufen auf. Die erste Stufe beinhaltet die Ausscheidung an den ehemaligen Austenitkorn Grenzen und Deformationsbändern. Die zweite Stufe ist die prinzipielle Ausscheidung in der Metallmatrix an Substrukturen des nicht rekristallisierten Austenits. Die feinen $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ -Ausscheidungen werden bei längerem Halten bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht vergrößert. Die statische Rekristallisation kann durch die Verwendung einer typischen Endwalztemperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ während der thermomechanischen Herstellung durch einen Einsatz von 0,06 % Nb um den Zeitfaktor 1000 verzögert werden [19]. Dem gegenüber wird mit steigendem Ti-Gehalt die Rekristallisation linear verzögert. Der Effekt der Rekristallisationsverzögerung von V ist vergleichsweise gering. Mit steigender Temperatur ist jedoch mit einem Ausscheidungswachstum zu rechnen [24]. Die Ausscheidung feiner Nb-Carbonitride und die Austenit-Rekristallisationsreaktion sind gekoppelte Effekte, wobei die Ausscheidung durch die Struktur des warmbearbeiteten (nicht rekristallisierten) Austenits beschleunigt wird (verformungsinduziert) und die Rekristallisation dann durch den Pinning-Effekt [23] der Ausscheidungen verzögert wird.

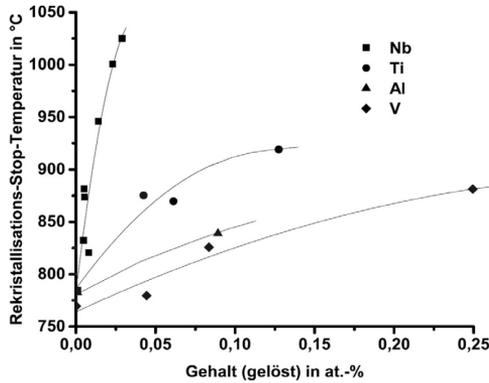


Abbildung 6: Abhängigkeit der Rekristallisations-Stop-Temperatur vom Anteil gelöster Legierungselementen in einem Stahl (C: 0,07 %, Mn: 1,40 % und Si: 0,25 %) nach Cuddy[25]

Zusammenfassend gesagt hängt die Höhe der Ausscheidungen vom Umformgrad, der Temperatur, der Austenitkorngröße und dem Nb-Gehalt ab. Gelöstes Nb verzögert die Bildung von Ferrit bzw. Perlit und begünstigt die Ausbildung von Bainit und Widmannstättenschen Ferrit [26].

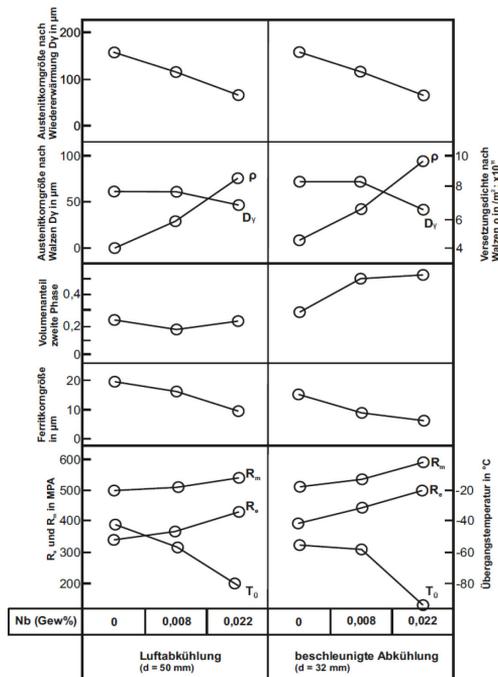


Abbildung 7: Quantitative Wirkung von Nb auf mikrostrukturelle und mechanische Eigenschaften in höherfesten FKB (0,15%C-1,4Mn-Ti, 1125-1143 °C, 6-7 °C/s beschleunigt abgekühlt) nach [27]

Der Anteil Ausscheidungshärtung durch dispersivem NbC beträgt 160 MPa. Watanabe et al. [27] untersuchten den Einfluss von Nb auf die mechanischen Eigenschaften eines mikrolegierten höherfesten FKB. In der Abbildung 7 ist die Wirkung des Niobs auf die mechanischen Eigenschaften

dargestellt. Die Zunahme an Nb erhöht signifikant die Festigkeit, insbesondere die Streckgrenze. Auch hier stellen die Autoren fest, dass Nb eine deutliche Erniedrigung der Korngröße sowohl im Austenit als auch im Ferrit erzielt. Dabei wird gleichzeitig die Übergangstemperatur gesenkt [28]. Eine Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit erhöht den Anteil von sekundären Phasen.

Vanadium

Vanadium (V) wirkt in einer Fe-C-Legierung als starker Ferritstabilisator, welcher die Löslichkeit von Kohlenstoff im Ferrit erhöht bzw. die Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit verringert [14]. Die Mikrolegierung mit V dient üblicherweise der Steuerung einer Ausscheidungshärtung aufgrund der relativ großen Löslichkeit seiner Carbonitride V(C, N) im Austenit, siehe Abbildung 3 [14, 29]. Darüber hinaus wird die Bildung von intergranularem Ferrit bzw. nadelförmigem Ferrit an V(C, N)-Ausscheidungen unterstützt [30]. Intergranulare Ferrit-Idiomorphe entstehen an V(C, N)-Ausscheidungen in der Austenitmatrix. Die Carbonitride werden wiederum an Mangansulfid Ausscheidungen gebildet. Es wird angenommen, dass Mangansulfid (MnS) nicht als direkter Keimbildner für intergranularen Ferrit (IGF) agiert [31]. Die Bildung von IGF, explizit in der Wärmeeinflusszone, verbessert signifikant die Zähigkeit. Insbesondere verfeinert und homogenisiert der IGF die Mikrostruktur in Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und führt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Grundsätzlich fördert die intergranulare Keimbildung signifikant die Ferritkornverfeinerung, woraus sich die besseren mechanischen Eigenschaften ableiten lassen [32].

Bepari [33] belegt in seinen Untersuchungen anhand unterschiedlichen V-Gehalts bzw. eine zusätzliche Variation des Al-Gehalts den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Anzahl und den Durchmesser der Carbonitride. Abbildung 8 verdeutlicht den Zusammenhang der niedrigen Umwandlungstemperaturen mit der höchsten Abkühlrate und sehr feinen Ausscheidungen im niedrigen Nanometerbereich. Die Vergrößerungsrate der V(C, N)-Ausscheidungen ist in Gegenwart von Al deutlich geringer mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit (Stahl B, Abbildung 8, links) im Vergleich des Stahls (Stahl A, Abbildung 8, links) ohne Aluminium. Die Gesamtanzahl der Ausscheidungen nimmt pro Fläche im Al-legierten Stahl B signifikant ab (Abbildung 8, rechts).

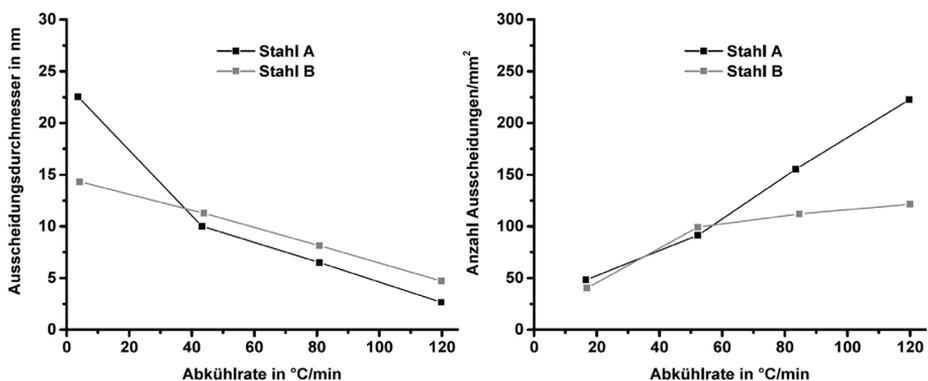


Abbildung 8: Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den durchschnittlichen Ausscheidungsparameter (links) und auf die Anzahl der Ausscheidungen pro Fläche (Stahl A: 0,15 C, 1,52 Mn, 0,2 V, 0,02 N; Stahl B: 0,15 C, 1,57 Mn, 0,2 V, 0,024 N, 0,056 Al; Angaben in Gew.-%) nach Bepari [33]

Gündüz et al. [34] bestätigt diese Zusammenhänge durch Untersuchungen des Einflusses der Abkühlrate und des Temperprozesses auf die Ausscheidungskinetik und Härte eines mikrolegierten Stahls mit V. Die Größe und Anzahl der V(N, C) ist abhängig von der Wärmebehandlung, Abkühlgeschwindigkeit und dem Tempern. Eine höhere Abkühlrate senkt die Umwandlungstemperatur herab, verfeinert die Partikelgröße und erschwert die Bewegung von Versetzungen. Mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit nimmt die Zahl der vergrößerten Partikel zu, die Anzahl der interstitiell feinen Ausscheidungen nimmt hingegen ab. Aus den Untersuchungen von Gündüz und Cochrane [34] geht hervor, dass Proben, die bei 600 °C für verschiedene Zeiträume sowie vorheriger Austenitisierung bei 900 °C für 1 h und mit höherer Abkühlrate abgekühlt wurden, eine Erhöhung der Härte erfuhren. Dieses Phänomen wird als Sekundärhärtung bezeichnet. Das Tempern bei 600 °C ergab eine feine Ausscheidung von VC oder V₄C₃ in der Matrix. Diese ausgeschiedenen feinsten Partikel sind dicht angeordnet, behindern bewegliche Versetzungen und führen zu einer Härtung des Stahls.

Löslichkeit der Mikrolegierungselemente

Die Mikrolegierungselemente sind dafür bekannt, die Eigenschaften von Stahl durch Mischkristallverfestigung oder durch Ausscheidungen als Carbonitride zu beeinflussen. Diese Effekte sind aus metallurgischen und mechanischen Aspekten erwünscht. Aus diesem Grund ist die genaue Kenntnis des Stabilitäts- bzw. Ausscheidungsverhalten der Carbonitride notwendig. Die Bewertung dieser Kriterien erfolgt durch die thermodynamische oder chemische Analyse des von der Temperatur und chemischen Zusammensetzung abhängigen Löslichkeitsverhaltens der verschiedenen Ausscheidungen im Austenit und Ferrit. Eine in der Literatur häufig angewandte Methode ist die universelle Definition des Löslichkeitsprodukts in Kombination mit Systemkonstanten in der folgenden Gleichung [23].

$$\log K_s = \log [(M(\text{Gew.}\%) \cdot (X(\text{Gew.}\%))) = A - B/T \quad \text{Gl. 1}$$

Darin stellt M den Mikrolegierungsanteil, X das Zwischengitterelement und T die absolute Temperatur dar. Die Angabe von M und X erfolgt üblicherweise als Stoffmengenanteil. Im Fall von sehr niedrigen Konzentrationen, die in mikrolegierten FKB vorliegen, können die Elementgehalte in Gewichtsprozent ausgedrückt werden. Die Koeffizienten A und B wurden experimentell ermittelt [23, 35]. Aufgrund der zum Erhalt des Löslichkeitsprodukts verwendeten Methoden, wie thermodynamische Berechnungen, chemische Untersuchungen, Isolierung von Ausscheidungen, Härtemessungen und statistische Bewertungen früherer Löslichkeitsprodukte, können Diskrepanzen auftreten, welche zu den Unterschieden führen. Eine Übersicht der ermittelten Werte für die Konstanten verschiedener MX Phasen sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Einige Verbindungen besitzen ein Verhältnis ungleich 1:1, bspw. 0,87 oder 0,75 bei NbC bzw. VC. Insbesondere im Fall der mikrolegierten höherfesten FKB treten die Verbindungen in der Form VC^{0,75} oder NbC^{0,87} auf. Für weitere Ausführungen, bspw. zur Herleitung und weitere Zusammenhänge zum Löslichkeitsprodukt, wird auf die Literatur verwiesen [23].

Die Löslichkeit der Mikrolegierungselemente beeinflusst während der Austenit-Rekristallisation signifikant den Pinning-Effekt auf die Korngröße. Die Löslichkeit im Austenit ist aufgrund der Abnahme des Löslichkeitsprodukts mit sinkender Temperatur metallurgisch von großer Bedeutung [23]. Dies führt zu einer Übersättigung des Austenits und einer damit verbundenen Ausscheidung. In Bezug auf die thermomechanische Bearbeitung des Austenits sollte die niedrigste Temperatur verwendet werden, welche die Mikrolegierungselemente löst. Im Allgemeinen wird diese durch die Menge an Nb und C im Stahl bestimmt. Ti bildet ein stabiles Nitrid, das in der Regel ungelöst bleibt

[23]. Somit hemmt TiN das Austenitkornwachstum bei hohen Temperaturen und kann den größten Teil des freien Stickstoffs verwenden, wodurch die Bildung anderer Nitride, insbesondere NbN, begrenzt wird. Diese Zusammenhänge sind nicht nur während der Herstellung der FKB von großer Bedeutung, sondern beeinflussen signifikant die mikrostrukturelle Ausprägung der Wärmeeinflusszone während des Schweißens, explizit in der Grobkorn- und Feinkorn-WEZ. Das Löslichkeitsprodukt von VC^{0,75} liegt um Größenordnungen höher als das Löslichkeitsprodukt des stabilen TiN und bildet deswegen die Grenzkurve. Es ist anzunehmen, dass VC selbst bei niedrigen Endwalztemperaturen in Lösung sein werden. Demgegenüber ist eine Bildung von TiN in der flüssigen Phase realistisch [23, 35]. Nb wird während des Wiedererwärmungsvorganges in Lösung gehen und bei der anschließenden Abkühlung durch den Walzprozess ausfallen. Hierbei sei auf zwei Arten der Ausscheidung hingewiesen. Die erste wird nur zunächst durch die Abkühlung erfolgen und die zweite tritt beim bzw. nach dem Walzen auf. Die zweite Art wird deswegen als umformungsinduzierte Ausscheidungskinetik bzw. dynamische Ausscheidung bezeichnet. Die erste Art der Ausscheidungskinetik ist während der Herstellung nicht dominant aufgrund der Trägheit der Ausscheidungskinetik im rekristallisierten Austenit.

2.1.1 Gegenüberstellung vergütet vs. thermomechanisch

Die folgenden Ausführungen zur Herstellung der beiden Stahlgüten dienen zur Differenzierung der Herstellung beider Stähle. Neben den vergüteten höherfesten FKB etablierte sich zunehmend der thermomechanisch hergestellte Lieferzustand. In vielen Anwendungsgebieten wird für eine direkte Verarbeitung, neben dem hohen Festigkeitsniveau, eine ausgewogene Kaltumformbarkeit und hohe Zähigkeit gefordert. Beide Lieferzustände, sowohl thermomechanisch als auch vergütet, sind alternativ über einen großen Blechdickenbereich verfügbar. Mit steigender Anforderung seitens der Blechdicke, wodurch die Anforderungen an die mechanisch-technologischen Gütewerte mit dem thermomechanischen Prozess nicht mehr gewährleistet werden können, ist das klassische Vergüten gefordert [36].

Vergüteter Zustand Q

Zur Erzielung einer hohen Festigkeit bei Kohlenstoffstählen ist, neben der Entwicklung geeigneter Legierungskonzepte, das Abschrecken zur Bildung eines Härtegefüges (Martensit) und das anschließende Wiedererwärmen bzw. Anlassen bei Temperaturen üblicherweise zwischen 550 °C und 650 °C zur Ausscheidung feiner Carbide notwendig. Die im Walzwerk bzw. in der Adjustage eingesetzten Anlassparameter sind letztendlich abhängig vom gewünschten Eigenschaftsprofil der höherfesten FKB. Ein Anlassvorgang steigert die Duktilität bei minimaler Reduzierung der Festigkeit. Die verschiedenen Effekte auf die verschiedenen Temperatur-Zeit-Regime, Härteprozess (quenching) und der Anlassprozess (tempering), werden im Folgenden erläutert.

Die Herstellung erfolgt aus dem Walzen im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1200 °C oberhalb der Rekristallisationstemperatur des Austenits zur Einstellung der Blechabmessungen und eines gleichmäßigen feinkörnigen Gefüges, siehe Abbildung 9. Die vorkonfigurierten Bleche werden nach einer Abkühlung an Luft dem Vergütungsprozess unterzogen. In der Abbildung 9 sind schematisch die beiden grundlegenden Prozesse des Vergütens, Härten und Anlassen, dargestellt. Der erste Schritt ist ein Erwärmen auf Austenitisierungstemperatur von circa 900 °C. Der nächste Prozessparameter ist die entsprechende Haltezeit zur Gewährleistung einer vollständigen Abkühlung [36].

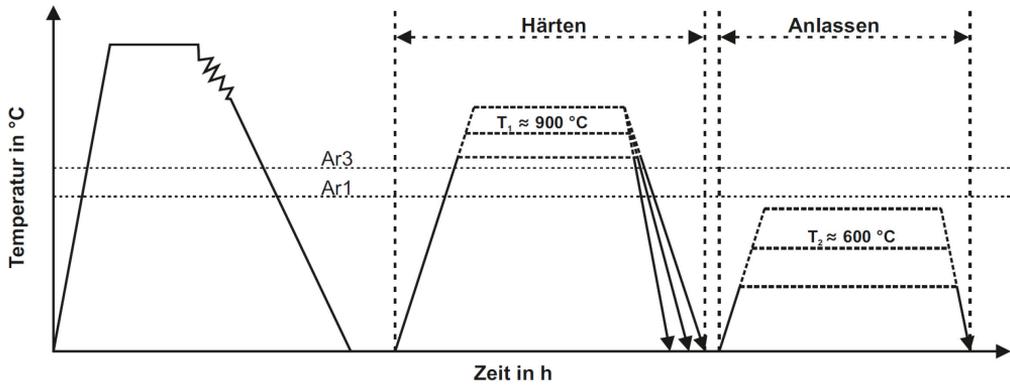


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte für die Herstellung vergüteter höherfester FKB [37, 38]

Darin wird deutlich, dass die Prozessparameter Temperatur und Haltezeit während der beiden Vorgänge maßgeblich die Mikrostruktur bzw. die resultierenden Werkstoffeigenschaften beeinflussen. Entscheidend sind zum einen die Austenitisierungstemperatur (T_1) für den ersten Vorgang und zum anderen die notwendige Anlasstemperatur (T_2). Aus der Literatur sind Temperaturen um 900 °C zu entnehmen [36, 37]. Jiang et al. [37] analysierte den Einfluss verschiedener Härtetemperaturen (800 °C, 850 °C und 900 °C), Anlasstemperaturen/-zeiten und Abschreckmedien (Luft, erzwungene Konvektion und Öl) auf die mechanisch-technologischen Gütewerte. In der Abbildung 10 sind die wichtigsten Abhängigkeiten zusammengefasst. Demzufolge nehmen die Festigkeiten (R_e und R_m) mit der Erhöhung der Austenitisierungstemperatur zu. Gleichzeitig wird die Dehnung reduziert.

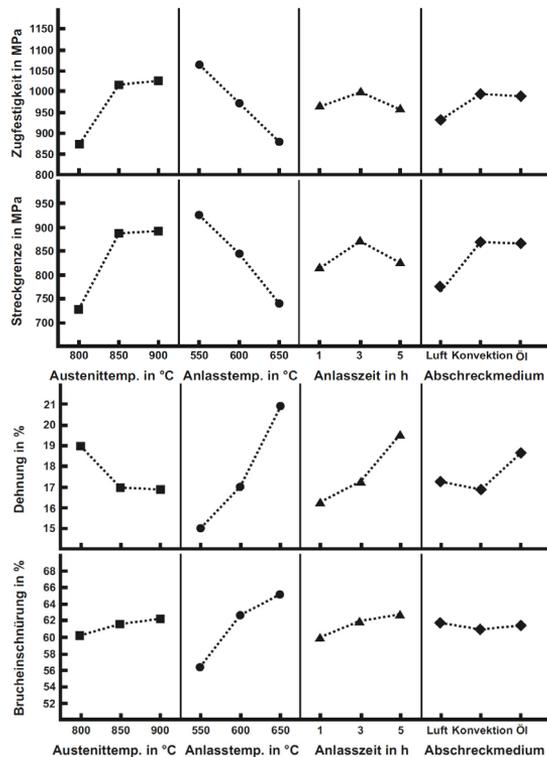


Abbildung 10: Wechselwirkung der Einflussfaktoren während der Herstellung eines vergüteten Stahls auf die mechanischen Eigenschaften nach [37]

Eine hohe Austenitisierungstemperatur und niedrige Anlasstemperatur führen zu einer hohen Dichte des Lattenmartensits mit hoher Versetzungsdichte [37, 39]. Die Erhöhung der Austenitisierungstemperatur führt zu einer Zunahme der gelösten Elemente (Kohlenstoff und Legierungselemente) und damit verbunden ist die Steigerung der Verfestigung durch Mischkristallbildung in der Ferritmatrix. Unter der Randbedingung niedriger Legierungsbestandteile steigt die Streckgrenze durch Mischkristallverfestigung in den mikrolegierten FKB nahezu linear mit der Konzentration der gelösten Elemente an [40], siehe Abbildung 11 [23].

Die gelösten Elemente erhöhen den Widerstand des Eisengitters gegenüber Verformung durch eine Wechselwirkung der Atome mit den Versetzungen. Interstitielle Atome induzieren ein gewisses Maß an Gitterverzerrung, welches die Versetzungsmobilität einschränkt. Starke Nitridbildner binden den Stickstoff im Stahl und reduzieren dementsprechend den Betrag zur Mischkristallverfestigung. Die Elemente Mn, Si und Cu tragen aufgrund ihrer Größe zur Mischkristallverfestigung bei. Demgegenüber zeigt Ni keine Mischkristallverfestigung und Cr weist einen negativen Verfestigungseffekt auf (Abbildung 11). Die Mischkristallverfestigung wird maßgeblich durch den Kohlenstoff beeinflusst, ebenso durch die hohe Anzahl von Versetzungen, welche durch die Phasenumwandlung während des Abschreckens entstehen.

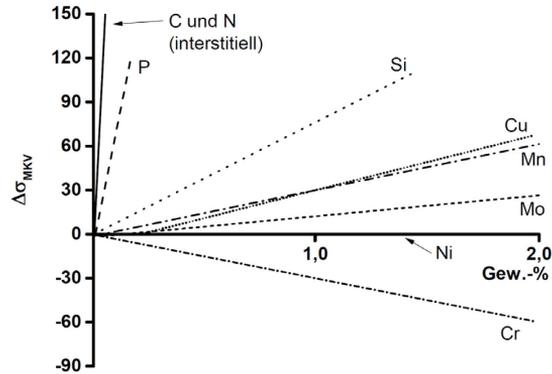


Abbildung 11: Wirkung der Legierungselemente auf die Mischkristallverfestigung zur Steigerung der Streckgrenze im Ferrit nach [23]

Dieser Mechanismus beruht auf dem Umklappen des γ -Gitters in ein tetragonal verzerrtes raumzentriertes α -Gitter (Martensithärtung). Die metallurgische Wirkung ist der Mischkristallhärtungseffekt durch den hoch übersättigt vorliegenden Kohlenstoff in der α -Matrix. In diesem Zusammenhang wird durch das diffusionslose Umklappen des Gitters zusätzlich eine sehr hohe Versetzungsdichte generiert. Infolgedessen tritt eine Versetzungshärtung auf, wodurch sich die Umwandlungshärtung mit der Versetzungshärtung überlagert. Hierbei tritt keine Verformungsverfestigung auf bzw. es liegen keine äußeren Kräfte an, bspw. im Vergleich die Versetzungsakkumulation während einer Kaltumformung. Grundlegend beeinflusst eine Kaltumformung die Streckgrenze durch die gezielte Steigerung der Versetzungsdichte sowohl in Stählen mit niedrigen als auch mit höheren Kohlenstoffgehalten. Aus den Untersuchungen von Syarif et al. [41] kann ein Vergleich der Versetzungsdichten von Reineisen bzw. ein mit Cu-legierten Stahl in Abhängigkeit der prozentualen Kaltumformung entnommen werden. Aus der Abbildung 12 (links) ist zusätzlich zum Vergleich die hohe Versetzungsdichte im Martensit zu entnehmen. Eine relativ niedrige Kaltumformung erzeugt bereits einen deutlichen Anstieg der Versetzungsdichte. Ab einer 70%-igen Reduktion der Blechdicke und darüber erreichen die Versetzungsdichten annähernd das Niveau in der martensitischen Phase. Die hohe Versetzungsdichte im Martensit wurde auch von weiteren Autoren experimentell nachgewiesen, insbesondere im abgeschreckten Zustand ohne eine nachgeschaltete Anlassbehandlung [41-43]. Takebayashi et al. [42] belegen die Abnahme der hohen Versetzungsdichte im abgeschreckten Zustand um eine Größenordnung mit Zunahme der Anlass temperatur. Verschiedene Autoren dokumentieren den Zusammenhang, dass in Fe-C-Legierungen mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Versetzungsdichte zunimmt [43, 44].

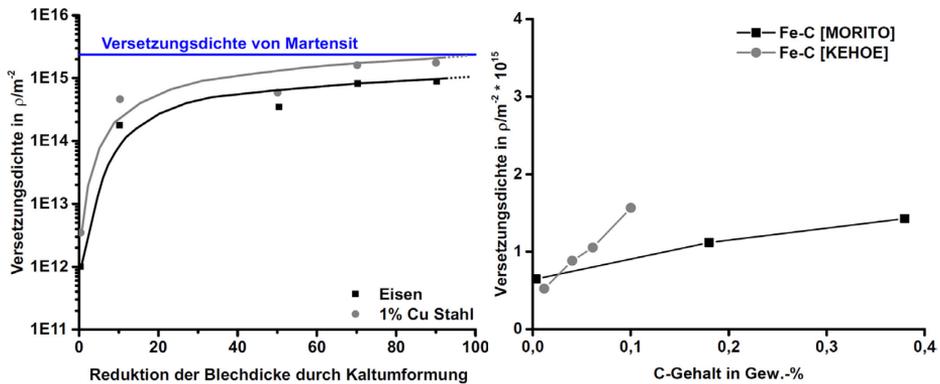


Abbildung 12: Vergleich der Änderung der Versetzungsdichten in reinem Eisen und einem martensitischen Stahl mit 1 % Cu in Abhängigkeit der prozentualen Blechdickenabnahme durch Kaltumformung zur Versetzungsdichte in Martensit nach [41] (links); Versetzungsdichte im Lattenmartensit als Funktion des Kohlenstoffgehalts nach [43, 44]

In niedriggekohlten Stählen kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und dem Kohlenstoffgehalt angenommen werden, siehe Abbildung 12 (rechts) [43, 44]. Während einer thermomechanischen Herstellung nimmt exemplarisch die Versetzungsdichte mit abnehmender Endwalztemperatur zu [23, 45]. Gladman [23] bezeichnet den Prozess als Substruktur- bzw. (Versetzung-)verfestigung, welcher aufgrund komplexer Vorgänge schwer zu quantifizieren ist. Es sind teilweise überlagernde Verfestigungsmechanismen involviert. Im Fall des vergüteten Zustands führt eine hohe Austenitisierungstemperatur in Kombination mit einer niedrigen Anlasstemperatur zu einem großen Anteil des Lattenmartensits mit einer hohen Versetzungsdichte [37, 39].

Eine Variation in der Anlasstemperatur und -zeit verändert maßgeblich die Festigkeitssteigerung durch die Wechselwirkung der Versetzungen durch Erholungsvorgänge. Diese umwandlungsbedingten Versetzungen können sich während des Anlassens vereinigen oder neu anordnen [46]. Infolgedessen sinkt die Zugfestigkeit deutlich. Signifikant ist außerdem die Fähigkeit der Brucheinschnürung als Charakteristikum der Duktilität, die mit zunehmender Anlasstemperatur deutlich ansteigt und offensichtlich im Vergleich zu den anderen Herstellungsparametern für die Duktilitätsreserven eines vergüteten höherfesten FKB essenziell ist, Abbildung 10 (rechts). Zusätzlich ist die Verteilung der Carbide direkt signifikant abhängig von den Anlassbedingungen [39]. Bei niedrigen Anlasstemperaturen bildet das Fe_3C eine plattenartige Struktur und mit zunehmender Temperatur kann diese in Chromcarbide umgewandelt werden. Die Variation des Abschreckmediums bzw. die Höhe der Abkühlrate zeigen einen geringen Einfluss sowohl auf die Festigkeit als auch auf die Duktilität. Demgegenüber stellt Jiang einen stärkeren Abfall in der Kerbschlagarbeit ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) fest [37]. Eine hohe Kerbschlagarbeit steht im direkten Zusammenhang mit einer hohen Abkühlrate [37, 47]. Die öl abgeschreckte Mikrostruktur ist rein martensitisch, die luftabgekühlte weist eine martensitisch/bainitische Mikrostruktur vor. Die martensitische/bainitische Struktur zeigt Bereiche mit sphärischen Carbiden. Darüber hinaus sind die Martensitpakete in dem öl abgeschreckten Gefüge und die Breite des angelassenen Lattenmartensits kleiner [37].

Ma et al. [47] analysierten exemplarisch die Einflüsse der Mikrolegierungselemente Nb, V und Ti auf die mechanischen Eigenschaften eines niedriggekohlten vergüteten Stahls. Zunächst wurde der Zustand nach dem Warmwalzen (homogenisiert bei $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, gewalzt im Rekristallisationsbereich, anschließend gewalzt im Nichtrekristallisationsbereich und abgekühlt an Luft auf Raumtemperatur) untersucht, worin die Autoren die verstärkte Bildung von Bainit und damit einhergehend die

deutliche Erhöhung der Festigkeit belegen, Abbildung 13. Die nicht mikrolegierten Proben zeigen eine Mikrostruktur aus Perlit/Ferrit. Die Mikrolegierungselemente im Austenit verzögern die Ferrittransformation und unterstützen letztendlich die Bainitumwandlung. Es entsteht ein Gefüge aus Bainit/Ferrit/Perlit. Die geringe Zugabe der Elemente Nb, V und Ti führt zu einer leichten Verschiebung der Umwandlungstemperatur von 865 °C auf 858 °C und daraus leitet sich eine notwendige Austenitisierungstemperatur für den Härteprozess von 900 °C ab [47]. Im Fall des abgeschreckten Zustands verschiebt sich die Fähigkeit der höheren Härte zugunsten des nicht mikrolegierten Stahls, Abbildung 13. Daher erreicht dieser eine höhere Streckgrenze, jedoch eine niedrigere Dehnung aufgrund des martensitischen Gefüges, wogegen die mikrolegierten Proben bainitisch mit einem kleinen Anteil Martensit vorlagen. Das bedeutet für die schweißtechnische Verarbeitung vergüteter höherfester FKB mit Mikrolegierung eine Reduzierung der maximalen Härte und Steigerung der Duktilität in der nichtangelassenen Wärmeeinflusszone (WEZ), explizit in der Grobkornzone für Einlagenschweißung. In Mehrlagenschweißungen wird die Anlasswirkung der folgenden Schweißraupen genutzt, wodurch grundsätzlich die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden [48].

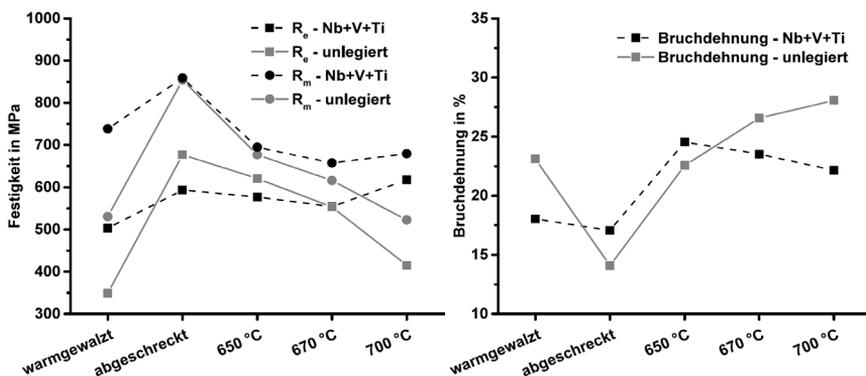


Abbildung 13: Wirkung der Mikrolegierungselemente Nb, V und Ti auf die mechanischen Eigenschaften eines vergüteten höherfesten Stahls (unlegiert: 0,079 %-C / 0,24 %-Si / 1,02 %-Mn / 1,9 %-(Ni+Cr+Mo); mikrolegiert: 0,082 %-C / 0,29 %-Si / 0,97 %-Mn / 1,9 %-(Ni+Cr+Mo) / 0,087 %-(Nb+Ti+V); Angaben in Gew.-%) [47]

Eine weitere Prozessroute in den Untersuchungen von Ma et al. [47] ist der vergütete Zustand mit einer Austenitisierungstemperatur von 900 °C, abgeschreckt in Wasser und schrittweise angelassen von 650 °C bis 700 °C. Der nichtlegierte Stahl zeigt typischerweise einen angelassenen Martensit mit abgesenkter Festigkeit und signifikant zugenommener Dehnung, Abbildung 13. Maßgeblich für die guten mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe von Nb, Ti und V und die oben aufgeführten metallurgische Wirkung ist eine hohe Stabilität der Festigkeit während des Anlassens zur Erzielung der notwendigen guten Duktilitätswerte im Vergleich des unlegierten vergüteten Zustands, vgl. Abbildung 13. Die grundlegenden Effekte der Legierungselemente auf die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften während der Herstellung vergüteter höherfester FKB beruht zum einen auf dem Umwandlungsgefüge während der Abschreckphase und zum anderen auf der Ausscheidungscharakteristik während des Anlassens [49].

Thermomechanisch gewalzter Zustand M

Die Grundvoraussetzung von Mikrolegierungselementen zur Realisierung einer effektiven thermomechanischen Behandlung ist die Neigung mit Kohlenstoff bzw. Stickstoff entsprechende

Carbonitride zu bilden. Essenziell in diesem Zusammenhang ist zum einen die Fähigkeit der Mikrolegierungselemente im oberen Temperaturbereich des Austenits in Lösung zu gehen und zum anderen im unteren Austenitbereich sich wieder auszuscheiden. Die Abbildung 14 stellt schematisch die verschiedenen Prozessschritte der thermomechanischen Herstellung höherfester FKB dar. Die notwendigen Parameter während der Herstellung sind die Temperatur, der Umformgrad, die Haltezeit und die Abkühlraten zwischen den Prozessschritten. Die Erwärmung des Vormaterials auf circa 1200 °C [19, 50, 51], teilweise auch 1300 °C [52], steuert die notwendige Auflösung von Ti, Nb und V Ausscheidungen.

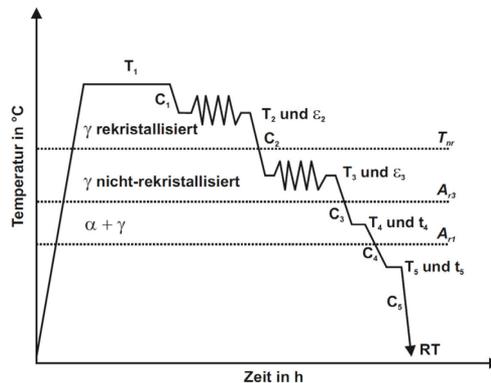


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte für die Herstellung thermomechanisch gewalzter höherfester FKB, angelehnt an [53]

Dabei wird ein unkontrolliertes Wachstum der Austenitkorngröße durch ungelöste Carbonitride minimiert. Die Temperatur und Haltezeit während der Wiedererwärmung haben einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften Ti-legierter höherfester FKB, siehe 2.1.

Das kontrollierte Walzen (thermomechanische Behandlung) wird aufgrund metallurgischer Wechselwirkungen in zwei Bereiche gegliedert. Die erste Zone befindet sich im Gebiet der vollständigen Rekristallisation und die zweite Zone unterhalb der Temperatur des nicht-rekristallisierten Bereichs (T_{nr} Abbildung 14). Der Gesamtumformgrad des Bleches teilt sich dementsprechend im Bereich der vollständigen Rekristallisation und im nicht-rekristallisierten Bereich des Austenits, wobei die Hauptumformung im nicht-rekristallisierten Teil stattfindet. Daraus leiten sich drei notwendige kritische Temperaturen für die thermomechanische Behandlung höherfester FKB ab. Die Temperatur der Nicht-Rekristallisation, die Umwandlungstemperatur von $\gamma \rightarrow \alpha$ (A_{r3}) und die Umwandlungstemperatur des Austenits in Perlit. Kim et al. [52] untersuchen zum einen den Einfluss des Walzens im Rekristallisations- (1150 °C bis 1050 °C) und Nicht-Rekristallisationsbereich (980 °C bis 880 °C) des Austenits und zum anderen den Einfluss der Temperatur im interkritischen Bereich. Darin zeigt sich, dass die Walztemperatur maßgeblich die Ferritkornfeinung beeinflusst und die Ausscheidungshärtung durch beide Faktoren bestimmt wird. Das Walzen im Nicht-Rekristallisationsbereich des Austenits führt zu einer Akkumulation von Versetzungen im Inneren der Austenitkörner und dies fördert die Ferritkornfeinung durch Keimbildungsstellen während der $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung. Die akkumulierten Versetzungen verringern aber die Wirkung der Ausscheidungshärtung durch den Verzerr von Carbiddbildner (Ti, C) im Austenitbereich und führen zur Ausscheidung großer Carbide. Das Walzen im nicht-rekristallisierten

Austenit verbessert signifikant die Kerbschlagarbeit durch das feinere und homogene Ferritkorn mit einer gut ausgebildeten Versetzungsstruktur [52].

Insbesondere das Prozessfenster des Endwalzschrittes steuert die Wirkung der einzelnen Verfestigungsmechanismen (Kornfeinung, Versetzungshärtung und Ausscheidungshärtung) in ihrer Höhe. Die Kornfeinung wird durch die Zunahme der Austenitkorngrößen und Versetzungsdichte (Keimbildungsstellen) signifikant verbessert [54]. Guo et al. [45] zeigt, dass eine Abnahme der Temperatur für den Endwalzprozessschritt mit einer Erhöhung der Streckgrenze verbunden ist, Abbildung 15.

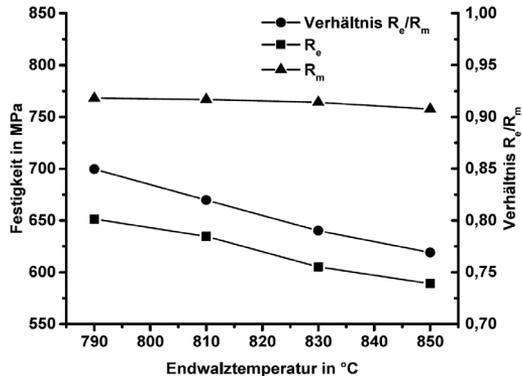


Abbildung 15: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Endwalztemperatur eines X90 (C: 0,06 %; Si:0,30 %; Mn: 1,90 %; P: 0,005 %; S: 0,002 %; Mo+Ni+Cu ≤ 0,98 %; Nb+Ti+V ≤ 0,19 %; Angaben in Gew.-%) nach [45]

Angelehnt an Abbildung 14 wurden die Proben auf 1180 °C (T_1) für 10 min wiedererwärmt, bei 1080 °C im rekristallisierten Austenit gewalzt (T_2, ϵ_2) und bei verschiedenen Temperaturen (T_3) von 850 °C bis 790 °C entsprechend endgewalzt (ϵ_3). Die Bestimmung bzw. Abschätzung der Nicht-Rekristallisationstemperatur beeinflusst maßgeblich die Mikrostruktur und demzufolge die gewünschten mechanischen Eigenschaften. Guo et al. [45] analysierten schrittweise die T_{nr} bei über 900 °C durch eine Umformung in verschiedenen Temperaturbereichen und durch die metallografische Auswertung des rekristallisierten Anteils in den Proben. Die Proben wurden entsprechend in beiden Bereichen gewalzt. Darüber hinaus kann die Bestimmung der T_{nr} aufgrund der Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung (Gew.-%) und der Umformung gemäß folgender Gleichung erfolgen [21, 55]:

$$T_{nr} = 203 - 310 \cdot C - 149 \cdot \sqrt{V} + 149 \cdot \sqrt{Nb} + 683 \cdot e^{-0,36\epsilon} \quad \text{mit } \epsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln\left(\frac{d_A}{d_E}\right) \quad \text{Gl. 2}$$

mit d_A als Ausgangsblechdicke und d_E als Endblechdicke des umgeformten Bleches. Die prozentuale Hauptumformung während einer thermomechanischen Herstellung findet überwiegend unterhalb T_{nr} statt [51, 56]. Aus den Untersuchungen von Guo et al. [45] geht hervor, dass mit abnehmender Endwalztemperatur die Korngröße des Ferrits abnimmt. Die Wirkung der Ausscheidungshärtung wird hingegen durch eine Zunahme größerer Ausscheidungen im Gefüge minimiert [45]. Insgesamt wird die Streckgrenze jedoch erhöht durch eine gesteigerte Wirkung der Kornfeinung und Versetzungshärtung mit sinkender Endwalztemperatur. Die Versetzungsdichte nimmt mit abnehmender Endwalztemperatur zu [45]. Der abfallende Betrag der Ausscheidungshärtung wird durch die dann dominierenden Verfestigungsmechanismen (Kornfeinung und Versetzungshärtung) mit sinkender Endwalztemperatur kompensiert. Kim et al. [57] bestätigt, dass eine Walzprozedur im

rekristallisierten Austenit (oberhalb T_{nr}) die höchste Wirkung an Ausscheidungshärtung hat. Die höhere Walztemperatur ermöglicht das Wachstum von den rekristallisierten Austenitkörnern, wodurch die Kornfeinung verringert und schlussendlich die Festigkeit reduziert wird. In der Matrix werden durch die Walzprozeduren feinste aber auch größere Ausscheidungen erzeugt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Übersättigung der Mikrolegierungselemente im Austenit zu und eine Verformung kann zu einer spontanen Ausscheidung führen bzw. der Ausscheidungsvorgang wird um mehrere Zehnerpotenzen beschleunigt [19]. Guo et al. [45] identifiziert die größeren als Ti-reiche Partikel, die aufgrund ihrer hohen thermodynamischen Stabilität höchst wahrscheinlich während der Wiedererwärmung nicht in Lösung gegangen sind. Hingegen die Nb-reichen Ausscheidungen in erster Linie durch die verformungsinduzierte Ausscheidung während des Walzens im nicht-rekristallisierten Austenitbereich forciert werden. Hillenbrand et al. [58] geben an, dass eine niedrigere Endwalztemperatur zu einer Erhöhung der Anzahl feiner Nb-(C, N)-Ausscheidungen führt, hingegen eine Änderung der Ti-Carbonitride in Größe und Quantität vergleichend mit einer höheren Endwalztemperatur nicht beobachtet werden konnte.

Die Optimierung der Abkühlbedingungen während einer thermomechanischen Herstellung beeinflusst signifikant die Festigkeit und Zähigkeit. Sung *et al.* [51] untersuchen den Einfluss verschiedener Endabkühltemperaturen eines höherfesten bainitischen mikrolegierten Stahls zur Analyse bzw. Kontrolle des Umwandlungsverhaltens. Die Proben wurden nach dem Walzen im nicht-rekristallisierten Austenit auf 550 °C (entspricht der Bainitstarttemperatur) bzw. auf 300 °C mit 30 K/s in Wasser abgekühlt und jeweils für eine Stunde bei der entsprechenden Temperatur gehalten. Die Proben bestehen anteilig aus Bainit (BF-Bainit/Ferrit, NF- nadelförmiger Ferrit, GB- granularer Bainit) und Martensit-Austenit (MA). Die Kombination aus Bainit und Martensit ist erforderlich, um höhere Festigkeiten (700 MPa) in den kohlenstoffarmen Stählen zu erzielen. Die Umwandlung zum Bainit ist unvollständig, wodurch gemischte Mikrostrukturen primär aus bainitischen Ferrit aber auch geringe Mengen sekundärer Phasen, z.B. Restaustenit, Zementit oder Martensit, entstehen [59]. Diese Mikrostrukturen sind überwiegend an den Ferritkornengrenzen angeordnet. Die genaue Zusammensetzung der Umwandlungsprodukte ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, Segregation und Abkühlgeschwindigkeit [59]. Wenn die sekundäre Phase weitestgehend Martensit darstellt, dann wird häufig diese nicht-bainitische Mikrostruktur als MA-Gefügebestandteil bezeichnet. Es wird angenommen, dass MA einer der Haupteinflussfaktoren für die Verschlechterung der Zähigkeit von Stählen ist [59]. Darüber hinaus besteht ein Zusammenhang zwischen dem MA-Anteil und wasserstoffbedingten Rissen. Zusätzlich zur Endabkühltemperatur wurde in [51] der Einfluss der chemischen Zusammensetzung durch Variation der Elemente Chrom, Molybdän und Bor untersucht. Sung belegt die Variation unterschiedlicher Volumenanteile von sekundären Phasen (NF, GB und MA) in der bainitisch/ferritischen Mikrostruktur in Abhängigkeit der Endabkühltemperatur (EAT) vgl. T_5 in der Abbildung 14 [51]. Die bainitischen Mikrostrukturen bzw. das Umwandlungsverhalten werden stärker beeinflusst durch die Endabkühltemperatur als durch die Legierungselemente Cr, Mo und B [51]. Eine höhere Endabkühltemperatur generiert einen größeren Anteil nadelförmigen Ferrit und eine geringe Menge an GB bzw. BF [51]. Die Literatur [56, 60] belegt, dass die Streck- bzw. Zugfestigkeit mit abnehmender Endabkühltemperatur ansteigt, aufgrund einer Zunahme härterer Phasen z.B. GB, Lattenbainit, Lattenmartensit, MA oder Carbide.

Die Parameter Haltetemperatur und-zeit zwischen A_{r3} und A_{r1} beeinflussen die Ausprägung der Ausscheidungshärtung im Ferrit während der Herstellung, Abbildung 14. Die Variation der Temperatur im Bereich von 570 °C bis 670 °C und eine Haltezeit von einer Stunde beeinflussen signifikant die Dichte der Ausscheidungen bzw. die Höhe der Ausscheidungshärtung im Stahl. Im Temperaturbereich um 600 °C können sich aus der übersättigten Lösung feine und teilweise mit dem

Ferrit teilkohärente Ausscheidungen bilden. Eine langsame Abkühlung nach dem letzten Walzprozessschritt kann eine Ausscheidung von Vanadiumcarbiden forcieren. Ein Optimum an Ausscheidungshärtung stellte sich in den Untersuchungen von Kim et al. [52] bei 620 °C heraus. Exemplarisch steigt durch eine höhere Temperatur (670 °C) die Anzahl spröder Phasen (Zementit bzw. Perlit), welche die Kerbschlagarbeit explizit bei niedrigeren Temperaturen reduziert. Klein et al. [61] konnte am S700MC durch ein schrittweises Aufheizen bis 700 °C mit einer jeweiligen Haltezeit von 30 Minuten eine deutliche Zunahme der Streckgrenze durch eine Ausscheidungshärtung von VC nachweisen. Diese behindern die Bewegung der Versetzungen durch den Umgehungsmechanismus (Orowan) und führen zu einer Streckgrenzensteigerung [19].

Exemplarisch zeigt die Abbildung 16 eine schematische Darstellung der prozentualen Zusammensetzung der Streckgrenze durch die einzelnen Verfestigungsmechanismen. Die Analyse nach Karavaeva [40] zeigt im ersten Fall den abgeschreckten Gefügestand (gehärtet) mit einem hohen Anteil der Mischkristallverfestigung und Versetzungshärtung. Die Anlassbehandlung (angelassen) erzeugt zunächst eine Absenkung der Streckgrenze, welche aufgrund einer Normierung der Verfestigungsmechanismen auf die Streckgrenze nicht in der Abbildung 16 dargestellt ist. Es finden ein Abbau der Mischkristallverfestigung und eine Zunahme der Ausscheidungshärtung statt. Das diffusionslos umgeklappte Gitter wird zunehmend während des Anlassens durch diffusionskontrollierte Prozesse (Bildung von Carbidausscheidungen) in seiner Härte (Festigkeit) minimiert und in der Zähigkeit bzw. Duktilität erhöht. Demgegenüber ist der thermomechanische Prozess durch eine von der Brammenerwärmung bis hin zum Lieferzustand durch eine Kontinuität geprägt.

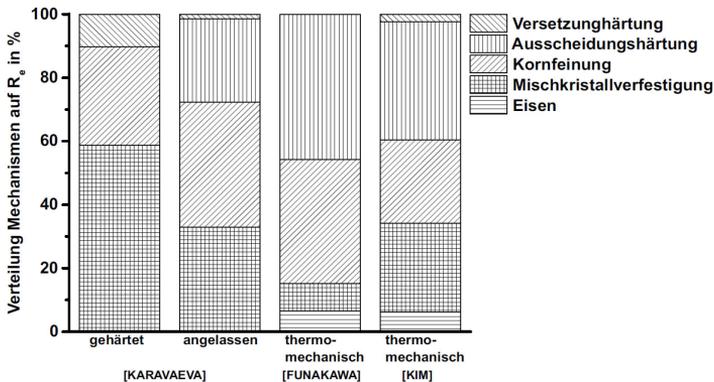


Abbildung 16: Beispielhafte Verteilung der Verfestigungsmechanismen auf die Streckgrenze nach [40, 52, 62]

In der Abbildung 16 sind exemplarisch nach [52, 62] zwei Analysen dargestellt. Die Streckgrenze ist grundsätzlich aus einem hohen Anteil einer Ausscheidungshärtung und Kornfeinung geprägt. Die prozentuale Verteilung der einzelnen Mechanismen wird, wie bereits in 2.1.1 erklärt, signifikant durch die Parameter während der Herstellung geprägt. Die Wirkung der Kornfeinung und Ausscheidungshärtung sind die dominierenden Mechanismen zur Einstellung der Festigkeit. Ein wichtiges Merkmal der Korngröße ist der Widerstand gegenüber einer spröden Rissausbreitung. Die abnehmende Korngröße führt zu einer Erhöhung der Grenzliniendichte und damit verbunden ist die Zunahme des Richtungswechsels eines ausbreitenden Kaltrisses. Makroskopisch nimmt die Geschwindigkeit der Rissausbreitung ab, was wiederum die Ausprägung duktiler Wabenstrukturen auf der Bruchfläche fördert. Eine Zunahme der Korngröße erzeugt längere freie Strecken, wodurch

die Rissausbreitung und der Sprödbruch begünstigt werden. Grundsätzlich wirkt sich eine Abnahme der Korngröße positiv auf die mechanischen Eigenschaften der höherfesten FKB aus.

Einige Autoren analysieren die Streckgrenze zusätzlich noch mit dem Betrag der Versetzungshärtung [45, 52]. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Versetzungen mit den Ausscheidungen ist eine gekoppelte Betrachtung der Ausscheidungshärtung und Versetzungshärtung durchaus möglich [62].

Aus der Gegenüberstellung des vergüteten bzw. thermomechanischen FKB im Kapitel 2.1.1 lassen sich die unterschiedlichen Zielsetzungen in den einzelnen Prozessschritten ableiten. Eine wichtige Fragestellung stellt der Zusammenhang zwischen den Unterschieden im Legierungskonzept bzw. ihrer Herstellungsrouten und der Wirkung des im Gefüge befindlichen Wasserstoffs dar. Die Analyse des Zusammenhangs zwischen einer stark zunehmenden Sensibilität und heutiger höherfester FKB unterliegt fortwährenden Untersuchungen sowohl seitens der Stahlproduzenten als auch der Wissenschaft.

Die verschiedenen Ansätze zur Einstellung des Gefüges bzw. der resultierenden mech. Eigenschaften, insbesondere in der Gefügezusammensetzung und Ausscheidungscharakteristik, zeigen deutliche Unterschiede auf.

Ein interessanter Ansatz ist neben der Entwicklung von höherfesten FKB mit diversen Ausscheidungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften die gezielte Einbringung von Carbiden (Mo_2C und V_4C_3) zum Trappen des Wasserstoffs, um den Widerstand gegenüber einem Versagen von Bauteilen unter quasistatischer Beanspruchung zu erhöhen [14]. Wichtige Parameter zur gezielten Einbringung spezifischer Ausscheidungen als Wasserstofftrap könnten die Carbidgeöße und -dichte sein. Yamasaki und Bhadeshia [63] weisen dem V_4C_3 eine wichtige Rolle bei der Verbesserung der Beständigkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung aufgrund einer höheren Bindungsenergie im Vergleich zum Mo_2C zu. Die Autoren vertreten die Meinung, dass ein Schwerpunkt, während der Stahlherstellung bzw. des Temperns, auf der Modellierung geeigneter Ausscheidungen zur Entwicklung wasserstoffbeständiger Stähle liegen sollte.

Die geforderten mech. Eigenschaften (bspw. Festigkeit, Bruchdehnung und Kerbschlagenergie) werden mit unterschiedlichen Ansätzen im Legierungskonzept und Herstellungsrouten erzielt.

Als ein wesentlicher Untersuchungsschwerpunkt für diese Arbeit leitet sich die Auswirkung der verschiedenen Herstellungskonzepte, woraus unterschiedliche metallurgischen Mechanismen generiert werden (siehe Abbildung 16), auf die Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff vergüteter bzw. thermomechanisch hergestellte FKB ab.

2.2 Schweißen höherfester Feinkornbaustähle

Die stetige Entwicklung hinsichtlich unterschiedlicher Legierungs- und Herstellungskonzepte der Stähle bedingen eine strikte Einhaltung enger Grenzen bezüglich der Schweißparameter während der schweißtechnischen Fertigung. Aus diesen Herstellungsrouten mit speziell abgestimmten Wärmebehandlungen und Legierungskonzepten leiten sich höhere Anforderungen an das Schweißgut und an den Schweißprozess ab. Aus wirtschaftlichen und schweißtechnologischen Aspekten, bspw. wie eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Kontrolle der Wärmeführung, werden höherfeste FKB hauptsächlich mit dem Metallaktivgas-Schweißen (MAG-Schweißen) gefügt [64]. Prozessseitig existieren für das MAG-Schweißen verschiedene Arbeitsbereiche. Diese werden unter anderem blechdickenspezifisch eingesetzt. Im Dünoblechbereich wird der Kurzlichtbogen, welcher durch eine geringe Abschmelzleistung gekennzeichnet ist, eingesetzt. Eine Limitierung aufgrund enger Schweißparametergrenzen führt zur Anwendung des Übergangslichtbogens. Zur Steigerung

der Abschmelzleistungen wird der Sprühlichtbogen eingesetzt. Durch die Entwicklung moderner Inverter- und Steuerungstechnik konnte der Sprühlichtbogen zu einem äußerst kurzen, richtungsstabilen Schweißprozess entwickelt werden, welcher eine höhere Abschmelzleistung, einen größeren Kontaktrohrabstand und tieferen Einbrand hat. Der heutige Entwicklungsstand von Schweißprozessen im Arbeitsbereich des MAG-Schweißens ermöglicht eine deutliche Absenkung der Bilanzkosten gegenüber konventionellen Lichtbögen.

Grundsätzlich hat die Wärmeführung beim Schweißen höherfester FKB, insbesondere die resultierenden Abkühlbedingungen, einen maßgeblichen Einfluss auf das Gefüge und die mechanisch-technologischen Eigenschaften. Als Konsequenz unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften der am Schweißgut angrenzenden Wärmeeinflusszone (WEZ) von denen des im Lieferzustand befindlichen Grundwerkstoffs (GWS). Aus sicherheitstechnischen Gründen geschweißter Konstruktionen ist es unabdingbar, die Schweißbedingungen (Schweißprozess/-parameter und Schweißnahtumgebung) derartig anzupassen, dass auch die WEZ anforderungsgerechte mechanische Eigenschaften erreicht. Insbesondere sind moderne höherfeste FKB hinsichtlich der durch den Schweißprozess hervorgerufenen Eigenschaftsveränderung in ihrem Prozessfenster deutlich schmaler im Vergleich zu normalisierten Stählen. Maßgeblich ist neben der Spitzentemperatur das Temperaturfenster von 800 °C bis 500 °C, welches die Umwandlungsvorgänge in den höherfesten FKB charakterisiert. Diese charakteristischen Temperatur-Zeit-Verläufe stellen eine unvermeidbare Wärmebehandlung dar, welche typischerweise mit einem Härtevorgang aber auch einem Anlassen bzw. Weichglühen vergleichbar ist. Dort stattfindende Phasenänderungen führen zur Ausbildung verschiedenster Schweißnahtgefüge.

Das schmelzflüssige Schweißgut erstarrt typischerweise strukturell ähnlich eines Gussgefüges [65]. Die Legierungszusammensetzung und Wärmeführung während des Schweißens beeinflussen maßgeblich das Gefüge und demzufolge die mechanischen Eigenschaften des Schweißgutes. Allgemein wird das Gefüge des GWS, welches auf den Anwendungsfall über die Herstellungsrouten abgestimmt wurde, von einem Anlassbereich bis hin zu einem teilweise aufgeschmolzenen Bereich stark temperaturbeeinflusst. Abbildung 17 veranschaulicht schematisch die unterschiedlichen Zonen einer WEZ [48]. Im Einzelnen sind das neben dem Schweißgut die Zone des partiellen Schmelzens (Nahe Schmelzlinie), der Bereich der vollständigen Austenitisierung mit Grob-/Feinkornzone, der teilaustenitisierte Bereich, die Anlass- bzw. Erweichungszone und der unbeeinflusste Grundwerkstoff.

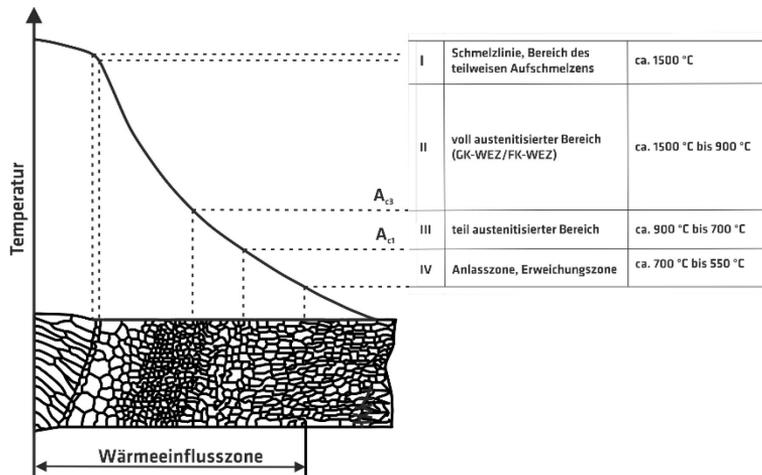


Abbildung 17: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Zonen der WEZ [48]

Die hier betrachteten Zusammenhänge über die inhomogenen Gefügeveränderungen werden exemplarisch durch eine Einlagenschweißung veranschaulicht, *Abbildung 17*. Die Ausprägung innerhalb der WEZ wird nach Easterling [48] dem Eisen-Kohlenstoff-Diagramm (EKD) gegenübergestellt. In Mehrlagenschweißungen kommt es beim Erstarrungs- bzw. Schrumpfungsprozess zu einer Überlagerung von Anlassphasen. Infolgedessen ist die resultierende WEZ durch ineinander überlagerte Gefügebereiche gekennzeichnet. Ein Merkmal bei Mehrlagenschweißungen ist durch eine mehrfache Umkristallisation die Reduzierung der Korngröße in der bzw. in den Grobkornzonen der bereits gefertigten Schweißraupen, vergleichbar mit einem Normalglühen [66].

Neben dem stark überhitzten Bereich zur Schmelzlinie (Bereich I) grenzt unmittelbar die Grobkornzone (Bereich II) an. Diese Zone ist durch sehr hohe Temperaturen und dementsprechend durch eine starke Kornvergrößerung geprägt. Nach Easterling[48] ist dieser Effekt besonders stark oberhalb von 1300 °C bei Stählen, welche mit Ti legiert sind, gekennzeichnet. In der Literatur werden hinsichtlich der Temperaturabgrenzung zwischen der GK- und FK-WEZ unterschiedliche Angaben getätigt. Einstimmig ist die Literatur hinsichtlich der Effektstärke einer Auflösung der Ausscheidungen (*Abbildung 18*) und deutlichen Zunahme der Korngröße oberhalb 1300 °C [67-72]. Zunächst entsteht eine vollständige Austenitisierung oberhalb von A_{c3} , *Abbildung 19*. Die Stärke des Kornwachstums ist, wie bereits erwähnt, von der Spitzentemperatur, die Haltezeit bei dieser und von der chemischen Zusammensetzung, bspw. von ungelösten Nitrid- oder Carbonitridpartikel, abhängig. Ein Anstieg der Temperatur oberhalb von 1300 °C hat zur Folge, dass die meisten Ausscheidungen in Lösung gehen, *Abbildung 18*. Eine Ausnahme bilden TiN-Ausscheidungen [69-72]. Dies reduziert die Möglichkeit des Pinning-Effektes der Ausscheidungen auf das Kornwachstum. Während der Abkühlung wandelt der grobkörnige Austenit sich in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit in Nichtgleichgewichtsumwandlungsprodukte um. Es ist in beiden Stählen mit einer deutlichen Kornvergrößerung oberhalb von 1300 °C zu rechnen. Die höhere Konzentration an Mikrolegierungselementen, insbesondere Titan, des S700MC könnte zu einem geringeren Kornwachstum führen.

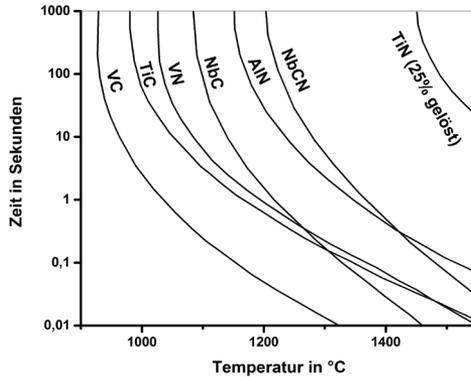


Abbildung 18: Zeit bis zur kompletten Auflösung der Ausscheidungen im Austenit in Abhängigkeit der maximalen Temperatur [70]

Die Differenzen im Legierungskonzept und hohe Abkühlgeschwindigkeiten mit niedrigen $t_{8/5}$ Zeiten von weniger als 20s bedingen verschiedene Mikrostrukturen unterschiedlicher mechanischer-technologischer Gütwerte.

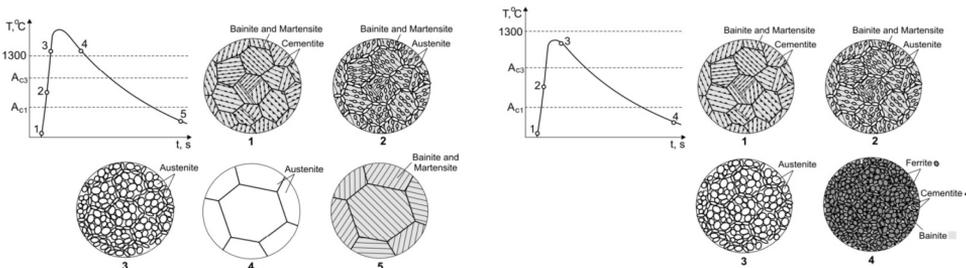


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Umwandlungen in der GK-WEZ (links) und in der FK-WEZ (rechts) [73]

In [74] belegen Untersuchungen die Umwandlung eines thermomechanischen Stahls in Bainit mit vereinzelt Perlit-Ferrit. Demgegenüber wandelt der vergütete Stahl überwiegend martensitisch/bainitisch um. Die Höhe des Wärmeeintrags (Streckenenergie) beeinflusst die Breite der sich bildenden GK-WEZ [75].

Gegenüber der Grobkornzone wird die Feinkornzone nach Easterling [48] im Bereich von A_{c3} bis 1300 °C zugeordnet. Die kontinuierliche Änderung der Austenitkorngröße kann die klare Trennung zwischen der Grob- und Feinkornzone erschweren. Das Kornwachstum bzw. die Reduzierung im Bereich der vollständigen Austenitisierung ist stark abhängig von der Spitzentemperatur und Verweildauer sowie zusätzlich von der Legierungszusammensetzung. Die grundlegende Gemeinsamkeit der GK- und FK-WEZ ist deren komplette Austenitisierung durch den Temperatur-Zeit-Zyklus während des Schweißens. Die Abnahme der Spitzentemperatur führt zu einer Verringerung der Austenitkorngröße bzw. zu einer Abnahme der Korngröße. Moon et al. [71] untersuchten die Austenitkorngröße und die Wachstumskinetik in der WEZ eines Ti-mikrolegierten Stahls. Die Abbildung 20 belegt die Effektivität der Hemmung des Austenitkorn- und TiN-Partikelwachstums bis circa 1200 °C. Anhand dieser beiden Diagramme ist eine strikte Trennung im Gebiet der vollständigen Austenitisierung zwischen der Feinkorn- und Grobkornzone in höherfesten

FKB nicht zielführend. Die Wirkung der verschiedenen Ausscheidungen bezüglich des Austenitkornwachstums ist signifikant abhängig von der Maximaltemperatur und Haltezeit, siehe Abbildung 18 und Abbildung 20 [70, 76].

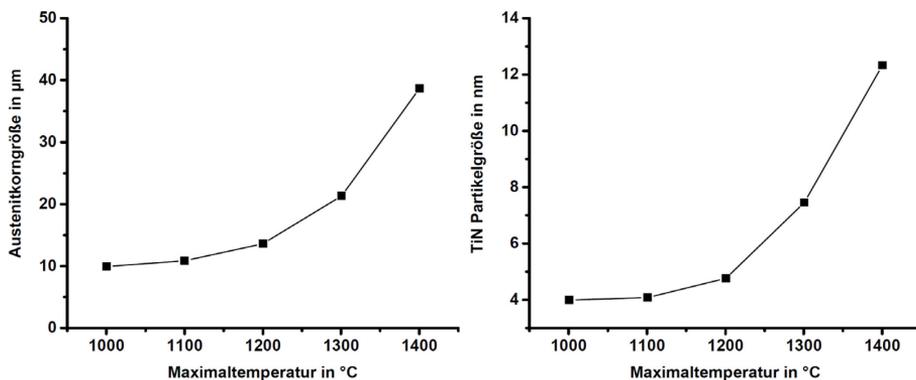


Abbildung 20: Austenitkorngröße (links) und TiN-Partikelgröße (rechts) in Abhängigkeit verschiedener Spitzentemperaturen, Dilatometerversuche mit einer Aufheizrate von 100 K/s und einer Abkühlrate von 70 K/s [71]

Zhang [77] untersuchte drei verschiedene S690QL mit geringen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung in Ti, V, und Nb. Darin zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Kornwachstums im Bereich der vollständigen Austenitisierung sowohl von der Spitztemperatur als auch von der chemischen Zusammensetzung. In der Abbildung 21 ist der Zusammenhang zwischen der Korngröße und einer zunehmenden Temperatur dargelegt. Dabei stellt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Kornwachstum und den Mikrolegierungselementen heraus. Eine Zunahme von Ti bewirkt eine Stabilisierung des Kornwachstums oberhalb 1000 °C und führt zu einer kleineren Korngröße. Daraus leitet sich eine stabile Fein- bzw. Grobkornzone ab, siehe Abbildung 21 (Ti_S690QL und Ti+V_S690QL im Vergleich zum Nb_S690QL). Deutlich zu erkennen ist die kleinste Austenitkorngröße des Ti+V_S690QL aufgrund einer zusätzlichen Stabilisierung bzw. Hemmung der Austenitkorngröße durch das V. Mit steigender Temperatur sinkt die Stabilisierung signifikant durch die beginnende schnelle Auflösung des V ab circa 1000 °C innerhalb kurzer Zeit und die Austenitkorngröße steigt deutlich an [76]. Eine beliebige Erhöhung des Ti-Gehalts führt nicht notwendigerweise zu einer Stabilisierung der Austenitkorngröße durch den Pinning-Effekt. Medina et al. [78] studierte das Austenitkornwachstum in Abhängigkeit des Verhältnisses von Ti zu Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen (1100 °C und 1300 °C), Abbildung 21 (rechts). Daraus kann das optimale Verhältnis von Ti zu N im Bereich von 2 abgeleitet werden. Die Wirkung der Ausscheidungen auf das Kornwachstum im austenitischen Zustand ist bei diesem Verhältnis am stärksten. In den Untersuchungen von Zhang [77] zeigt sich dieser Zusammenhang an den Ergebnissen (Abbildung 21, links). Die Kurve des B und C_S690QL werden im Temperaturbereich bis 1200 °C im Wachstum der Austenitkorngröße gehemmt. Die signifikante Erhöhung des Ti+V_S690QL ab 1200 °C hin zum nicht Ti-legierten liegt am Ti/N-Verhältnis.

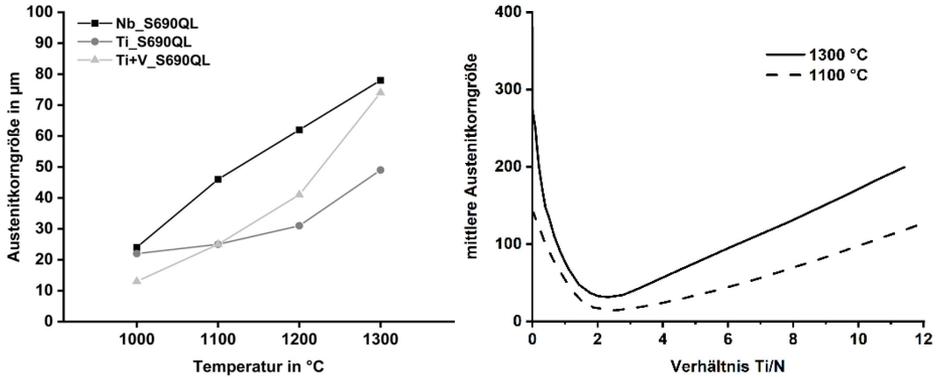


Abbildung 21: Austenitkornwachstum in Abhängigkeit der Spitztemperatur verschiedener S690QL [77] (links); Austenitkorngröße in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Ti und N bei 1100 °C und 1300 °C für jeweils 10 Minuten [78] (rechts)

Der Ti_S690QL weist ein Verhältnis von circa 2 auf und das des Ti+V_S690QL liegt bei circa 1,7. Dieser Zusammenhang korreliert mit den Untersuchungen von Medina [78] und belegt die stärkere Zunahme der Austenitkorngröße bei einem Ti/N-Verhältnis abweichend von circa 2. Die notwendigen Ausscheidungen gehen auch mit zunehmender Temperatur, oberhalb 1300 °C, zusätzlich in Lösung und die Korngröße nimmt rapide zu.

Während der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung keimen Austenitkörner an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und wachsen entlang dieser, Abbildung 19. Zusätzlich wird die Keimbildung der Austenitkörner durch die Auflösung des Zementits unterstützt. Während der Abkühlung erfolgt eine begünstigte Umwandlung in feinere Ferritkörner aufgrund einer größeren Korngrenzenfläche. Es ist anzunehmen, dass der S690QL eine feinkörnige ferritische Struktur mit einigen Bainitinseln (oberer Bainit) aufweist. Im Vergleich zum angelassenen martensitischen GWS entsteht ein Gefüge geringerer Härte. Durch den Temperatur-Zeit-Zyklus mit einer hohen Aufheizrate, kurzen Haltezeit und geringeren Spitztemperatur konnte eine vollständige homogene Austenitisierung nicht abgeschlossen werden. Somit könnten einige kohlenstoffreiche Restaustenitinseln die Bildung von Martensit oder die Umwandlung zu Perlit unterstützen. Die Umwandlung der FK-WEZ des S700MC dürfte ebenfalls in Ferrit erfolgen, höchstwahrscheinlich in polygonalem Ferrit und Bainit (oberer Bainit). Aufgrund des abgesenkten Kohlenstoffgehalts ist eine Anreicherung übersättigter Restaustenitinseln weniger stark ausgeprägt.

In den Untersuchungen von Górká [79, 80] wurde ein S700MC schrittweise von 100 °C bis 1300 °C wärmebehandelt. Der Autor schlussfolgert eine gute thermische Stabilität der mechanisch-technologischen Gütewerte bis 600 °C. Das wird mit der guten Balance des angelassenen Bainits aufgrund der thermomechanischen Herstellung erklärt. Ein Überschreiten dieser Temperatur hat eine signifikante Abnahme der Zugfestigkeit und Härte zur Folge. Temperaturen oberhalb 800 °C führen zu einer homogenen Zunahme von Ferrit in dem Gefüge. Ein weiterer Anstieg auf 1000 °C ist mit einer starken Zunahme der Korngröße verbunden. Die mikroskopischen Untersuchungen von Górká [79, 80] belegen eine hohe Temperaturstabilität der Ausscheidungen von Ti(C, N) und (Ti, Nb)(C, N), welche durch die in Abbildung 18 dargestellten Zusammenhänge zur temperatur- und zeitabhängigen Auflösung der Ausscheidungen bestätigt werden kann. Eine beginnende Rekristallisation und der Abbau der Ausscheidungshärtung durch Koagulation der fein ausgeschiedenen Partikeln führen zur Reduzierung der Gesamthärte. Damit verbunden ist eine starke Zunahme der Schlagzähigkeit, Abnahme der Zugfestigkeit und Zunahme der Bruchdehnung. Trotz der

geschlussfolgerten hohen Sensibilität des verwendeten S700MC gegenüber dem Temperatur-Zeit-Zyklus sind diese Untersuchungen bezüglich einer Übertragbarkeit eines real simulierten Schweißnahtgefüges aufgrund des zugrundeliegenden Temperatur-Zeit-Zyklus fraglich. Der Autor nutzte gegenüber einem Lichtbogenschweißprozess unübliche Parameter. Die Proben wurden bei der jeweiligen Spitzentemperatur für eine Stunde gehalten und anschließend frei an Luft abgekühlt. Weitere Untersuchungen von Górka [81] belegen anhand von schweißsimulierten Zugproben mit einer Spitzentemperatur von 1250 °C und $t_{8/5}$ -Zeiten von 3 bis 120 Sekunden mit steigender Abkühlzeit eine Verschiebung des Gefüges von Bainit/Martensit zum Bainit/Ferrit. Der S700MC bleibt dabei vom Härteniveau vergleichsweise konstant. Die Verschiebung zum Bainit/Ferrit sorgt für eine stetige Abnahme der Zugfestigkeit. Darüber hinaus nehmen die Bruchdehnung und insbesondere die Zähigkeit ab [81]. Im Vergleich zu den vergüteten Stählen schlussfolgert Gorka, dass die Austenitumwandlung ($t_{8/5}$ -Zeit) nicht zur Kontrolle der mechanisch-technologischen Gütwerte der Schweißverbindungen, aufgrund nahezu konstanter Härtewerte und konstant niedrigem Niveau der Schlagzähigkeit und Streckgrenze, geeignet ist. Es ist zu hinterfragen, ob diese Schlussfolgerung auch auf andere Bereiche in der WEZ, bspw. auf die FK-WEZ oder eine GK-WEZ über 1300 °C, übertragbar ist. Ebenso ist die Interaktion mit einer wasserstoffbedingten Degradation der mechanischen Eigenschaften zum derzeitigen Stand nicht geklärt.

Für eine grundlegende Charakterisierung von Schweißprozessen werden explizit Schweiß-Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder (SZTU-Schaubild) verwendet, Abbildung 22.

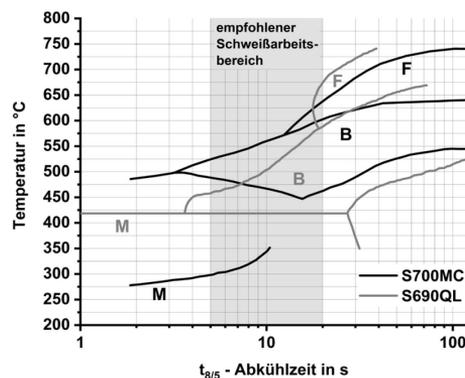


Abbildung 22: Schweiß-ZTU-Schaubild S690QL und S700MC [74]

Diese sind im Vergleich zu kontinuierlichen ZTU-Schaubildern durch höhere Austenitisierungstemperaturen (Spitzentemperatur) und kürzere Haltedauern bei entsprechender Temperatur gekennzeichnet. Die resultierenden Umwandlungsschaubilder sind hinsichtlich der Gefügebestandteile (siehe Abbildung 22) stark von der chemischen Zusammensetzung geprägt [65]. Anhand dieser Diagramme lässt sich das resultierende Gefüge in der WEZ in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit bzw. auch Streckenenergie ableiten. Heutige höherfeste FKB haben aufgrund ihrer Wechselwirkung zwischen dem Herstellungsprozess mit sensibel abgestimmten Wärmebehandlungen und ihrer chemischen Zusammensetzung eine gute Schweißeignung. Entsprechende Richtlinien und Regelwerke [82-84] geben Handlungsanweisungen für eine sichere schweißtechnische Verarbeitung. Das primäre Ziel ist es, dass die WEZ die anforderungsgerechten Eigenschaften erfüllt. Für eine Bewertung der Schweißeignung höherfester FKB werden Kohlenstoffäquivalente herangezogen. Diese Äquivalente dienen dem Vergleich der Schweißeignung

durch die Betrachtung des Zusammenhangs der chemischen Zusammensetzung und dem Kaltrissverhalten der höherfesten FKB. Mit Hilfe dieser Konzepte lassen sich auf Basis der geltenden Richtlinien und Normen passende Verarbeitungsparameter zur Wärmeführung (Vorwärm- bzw. Zwischenlagentemperatur und Streckenergie) und zur Minimierung des Risikos einer Kaltrissbildung ableiten. Eine wesentliche Anwendung der Kohlenstoffäquivalente ist die Klassifizierung der Kaltrissgefahr. Die Abbildung 23 zeigt schematisch die Streckgrenze der einzelnen Verfahrensrouten N, Q und M in Abhängigkeit des Kohlenstoffäquivalents. Darin wird deutlich, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung und Adaption der unterschiedlichen Herstellungsrouten zum Absenken des Kohlenstoffäquivalents (CEV) bei gleicher Festigkeit führt, insbesondere M und Q Stähle. Graville[85] klassifizierte 1978 in seinen Untersuchungen die Kaltrissgefahr von höherfesten Stählen, Abbildung 23 (rechts). Darin werden die Stähle nach ihrem Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit des Kohlenstoffäquivalents in drei Zonen klassifiziert. Die Autoren in [85, 86] weisen darauf hin, dass die Anfälligkeit der WEZ eines bestimmten Stahls gegenüber einer Kaltrissbildung sowohl von der chemischen Zusammensetzung des Stahls als auch von der Art und Weise, wie geschweißt wurde, abhängt. Wenn bspw. der Kohlenstoffgehalt und das Äquivalent den Stahl in Zone II bringen, dann existiert eine zusätzliche Abhängigkeit vom Schweißprozess, z.B. Wärmeeintrag, Vorheizen und Blechdicke (Abbildung 23, S690QL).

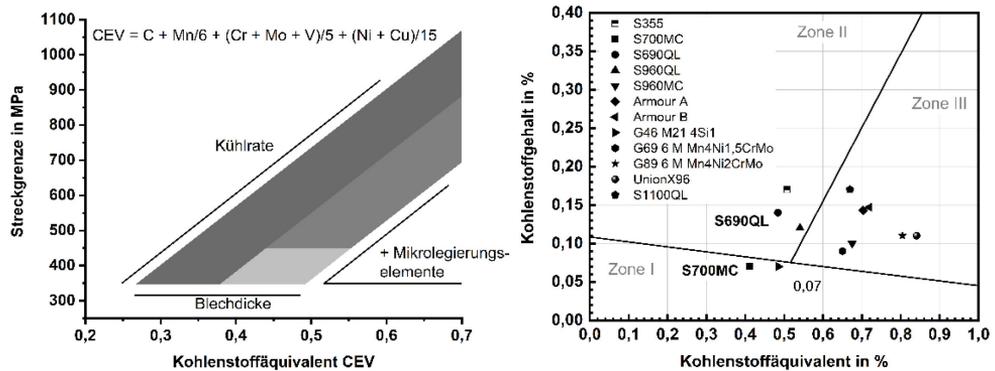


Abbildung 23: Vergleich der Streckgrenze der einzelnen Lieferzustände von höherfesten FKB in Abhängigkeit des Kohlenstoffäquivalents(links); CE Graville Diagramm - Klassifizierung einer Gefahr der wasserstoffunterstützten Rissbildung (rechts) [85]

Stähle in Zone III gelten unter allen Schweißbedingungen als empfindlich. Graville [85] postuliert dagegen für Zone I, dass Stähle mit ausreichend niedrigem Kohlenstoffgehalt vermieden werden können. Diese Aussage ist kritisch zu hinterfragen, denn Ausführungen im Kenntnisstand zur wasserstoffunterstützten Werkstoffschädigung besagen, dass eine Schädigung in den Metallen durch eine grundlegende Wechselwirkung aus drei Komponenten und deren Interaktion Bauteilschäden verursacht werden. Es ist anzunehmen, dass diese Betrachtungsweise zu den Einflussfaktoren, Abbildung 26, hier nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Diese interagieren im Dreieck Werkstoff, Konstruktion und Verfahren während der Fertigung oder im späteren Betrieb zusammen. Infolgedessen kann eine Rissbildung in Bauteilen nur dann stattfinden, wenn zusätzlich zur einer vorliegenden Wasserstoffkonzentration, eine mechanische Beanspruchung als zusätzliche Komponente vorliegt. Die Kalkulation des Äquivalents wurde um den Faktor bzw. das Element Silizium (Si) im CEV erweitert. Die Klassifikation einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung auf Basis dieses Diagramms stellt sich als nicht ausreichend heraus. Die Zuordnung eines S355 in Zone II

(Abbildung 23) oder nach[87] in Zone III ist bezüglich einer höheren Gefahr kritisch einzustufen. Untersuchungen von Zimmer[88] belegen ein deutlich geringeres Risiko einer Degradation der mechanischen Eigenschaften, und infolgedessen einer möglichen Gefahr einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung, im Vergleich zum S690QL. Eine praktikable Klassifizierung zur Einstufung bzw. Bewertung des Risikos einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung bzw. einer Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte, bspw. in Form eines Kennwertes, existiert nicht. Die existierenden Äquivalente dienen vornehmlich als grobe Orientierung, lassen aber keine ausreichende Bewertung ähnlicher Stähle zu. Das Kaltrissverhalten wird neben der chemischen Zusammensetzung des GWS bzw. des Schweißgutes, der Blechdicke, der Wärmeeinbringung bzw. dem Eigenspannungszustand der geschweißten Konstruktion [82] zusätzlich signifikant durch den aufgenommenen atomaren Wasserstoff beeinflusst. Im Vergleich zum Eisenatom besitzt dieser einen um circa 80 % kleineren Durchmesser und eine um Faktor 56 niedrigere Atommasse. Die Eigenschaften des Wasserstoffs, bspw. seine Beweglichkeit in der Metallmatrix, leiten sich auf Grundlage dieser Unterschiede ab. Einen praktikablen zerstörungsfreien Nachweis von Wasserstoff im Bauteil ist produktionsbegleitend nur sehr schwer umsetzbar bzw. überhaupt nicht möglich. Der experimentelle Nachweis und die Identifizierung von Wasserstoff mit sehr guter Empfindlichkeit erfolgt über spektroskopische Verfahren (optisch oder massebezogen) bzw. über die Wärmeleitfähigkeit. Eine indirekte Nachweismöglichkeit bietet die Rasterelektronenmikroskopie (REM) über typische Merkmale des Bruchbildes. Diese nachträgliche Untersuchungsmethode ist sehr hilfreich bei der Aufklärung von Schadensfällen und -hergängen. Schäden in Zusammenhang mit Wasserstoff treten häufig schlagartig und ohne Indikatoren für einen möglichen Eintritt eines Ereignisses auf. Eine Schadensform sind Kaltrisse, die sich nach dem Schweißen höherfester Stähle neben und in der Schweißnaht einstellen können. Schäden durch Wasserstoff traten zunehmend unter der Verwendung von Stählen mit steigenden Festigkeiten auf und führten zu einer beginnenden Sensibilisierung des Problems einer wasserstoffunterstützten Eigenschaftsänderung. In den 60er Jahren ereigneten sich eine Reihe von Schadensfällen an wasserstoffgefüllten Behältern (Transport von komprimiertem Druckgas) mit maximalen Betriebsüberdruck von 200 bar, welche industriell in Europa stark gefragt waren [89]. Ausgehend von fertigungsbedingten Imperfektionen an der Innenoberfläche entstanden spröde Risse während des Betriebes, welche zu Undichtigkeiten der Behälter aus Vergütungsstählen führten. Das häufige Befüllen und Entleeren der Behälter resultierte in relativ vielen Druckänderungen, wodurch die Betriebsweise dieser Transportbehälter charakterisiert ist. In einigen Fällen kam es zu katastrophal verlaufenden Schäden in Form von Zerbersten der Behälter. Die Schäden in den Behältern sind durch Ermüdungsrissen verursacht, welche durch den Druckwasserstoff in Bildung und Wachstum beeinflusst wurden [89]. Ein Abriss des oberen Bodens (Deckel) eines Behälters entlang der Schweißnaht führte Ende der Siebziger, Anfang der Achtziger zu einer Entzündung des freiwerdenden Gases, wodurch eine Havarie ausgelöst wurde, Abbildung 24 [90]. Die Anlage war zu diesem Zeitpunkt zwei Tage im Betrieb, nachdem eine innere Sicht- und Druckprüfung aufgrund einer längeren Betriebspause durchgeführt wurde. Zum Einsatz kam ein mit V-legierter FKB mit einer Festigkeit von 450 MPa. Die Bruchfläche zeigt eine Teilung in drei Bereiche, siehe Abbildung 24 c). Der Bereich I zeigt die Nahtwurzel, welche sich durch ein feineres Gefüge im Vergleich zu den anderen Bereichen abhebt. Der Bereich II ist durch den Spröbruch beim Deckelabwurf charakterisiert. Der letzte Bereich (III) wurde im Labor zur Analyse des Schadenshergangs, welcher duktile Anteile vorweist, beurteilt.



Abbildung 24: a) Ansicht des Behälters mit Bruch an der Oberseite entlang der Rundnaht; b) Anriss in der Wurzellage im Bereich der WEZ; c) Teilbereiche der Bruchfläche [90]

Die Anbindung des Anrisses an die WEZ im Bereich der Nahtwurzel verdeutlicht die Abbildung 24 b). Während der Untersuchung stellten sich die lokalen Bruchflächen auf makroskopischer Ebene als Fischaugen dar. Das Medium enthielt geringe Anteile Schwefelwasserstoff, welches äußerst reaktiv mit Eisen ist und Eisensulfid bildet. Dieses Produkt konnte während der Schadensanalyse sowohl auf der Behälterinnenwand als auch auf der Bruchstelle nachgewiesen werden. Bei der Reaktion zu Eisensulfid wird atomarer Wasserstoff freigesetzt und durch die Sulfidionen an seiner Rekombination zu molekularem Wasserstoff gehindert. Infolgedessen konnte dieser atomare Wasserstoff durch die Behälterwand diffundieren. Der Zeitraum zwischen dem Abfahren der Anlage und der Druckprüfung betrug sechs Tage und der Wasserstoff konnte aus der Behälterwand effundieren. Eine verbleibende Menge könnte allerdings in der Schweißnaht, insbesondere in der WEZ der Wurzellagen, eine Werkstoffschädigung hervorgerufen haben. Die Betriebsaufnahme erzeugte neu aufgenommenen Wasserstoff, welcher eine zügige Rissausbreitung durch das Schweißgut unterstützte [90]. Die WEZ der Wurzel wies Härtespitzen bis zu HV 30 auf. Dies korreliert mit einer Zugfestigkeit von 1000 bis 1130 MPa. Der vorliegende Fall zeigte einen transkristallinen Rissverlauf und entspricht einer mäßigen Empfindlichkeit des Gefüges. Dem überlagert interagierte eine hohe Wasserstoffkonzentration und eine außergewöhnliche Beanspruchung. Nach dieser Havarie wurden für alle vergleichbaren Behälter die Druckprüfung ausgesetzt und gründliche Rissprüfungen angeordnet. Der havarierte Behälter wies nach weiteren Prüfungen rissbehaftete Kehlnähte an einer Stützeinschweißung auf. Die Risse hatten keinen direkten Kontakt mit dem Medium und wurden infolgedessen dem beim Schweißen eingebrachten Wasserstoff zugeschrieben. Dieses Beispiel verdeutlicht eine hohe Gefahr einer wasserstoffunterstützte Rissbildung bereits während der

schweißtechnischen Fertigung und während des Betriebs von höherfesten FKB. Der Autor in [90] dokumentiert zusätzlich noch, dass die Festigkeitswerte des eingesetzten FKB signifikant über den geforderten Werten lagen. Das Schweißgut geriet zu fest und es wurde ohne Vorwärmung geschweißt. Dadurch kam es insbesondere an den handgeschweißten Nähten zu einer deutlichen Aufhärtung in der WEZ.

Der Schaden einer Druckrohrleitung des Wasserkraftwerkes Cleuson-Dixence mit 1269 MW Nennleistung nahm im Jahr 2000 einen verheerenden Ausgang mit mehreren Toten und einem hohen wirtschaftlichen Schaden. Ursache des Schadens war ein Kaltriss in einer mangelhaft geschweißten Werksnaht, welcher bei einer durchgeführten zerstörungsfreien Werkstoffprüfung nicht detektiert werden konnte [91]. Zum Einsatz kamen der höherfeste vergütete FKB S690QL und der thermomechanisch hergestellte S500ML. Die Rehabilitierung der Druckrohrleitung wurde durch eine Verbesserung der Schweißnahtqualität mit Hilfe zahlreicher Probeschweißungen erreicht. Der Einsatz von höherfesten FKB war aufgrund von Wirtschaftlichkeitsaspekten auf Basis der enormen Mengen unabdingbar. Zur Abhilfe wurden wasserstoffkontrollierte Schweißzusätze eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Nachwärmprozedur (260 °C für 2 h) nachgeschaltet, damit der eingebrachte Wasserstoff effektiv über Effusionsvorgänge abgebaut werden kann. Die Schweißnähte des S690QL wurden spannungsarmgeglüht [91]. Dieses Beispiel verdeutlicht den stark begrenzten Schweißarbeitsbereich von höherfesten FKB.

Die Entwicklungsstufe heutiger moderner höherfester FKB ist durch komplexe metallurgische Vorgänge im GWS geprägt. Die schweißtechnische Verarbeitung verändert diese und erfordert einen angepassten Schweißarbeitsbereich. Die verschiedenen Herstellungsrouten und das unterschiedliche Legierungskonzept lassen auf ein differentes Verhalten schließen. Über die $t_{8/5}$ -Zeit lassen sich direkte Rückschlüsse auf das Gefüge ziehen. Die Ausprägung der einzelnen Bereiche in der WEZ von nur wenigen Millimetern erschwert eine isolierte Betrachtung der einzelnen Zonen. Insbesondere die Bereiche der Grob- und Feinkornzone sind allgemein sehr gering. Eine voneinander getrennte Bestimmung der mechanisch-technologischen Eigenschaften im Zugversuch ist nicht möglich. Die Schweißnahtprüfung aller Bereiche stellt ein abstraktes Materialmodell aus einer Kopplung verschiedenster wärmebeeinflusster Gefüge dar. Eine Korrelation zwischen Härte und Zugfestigkeit gemäß DIN EN ISO 18265 (2004) ist auch nur bedingt anwendbar. Insbesondere ist die genaue Ermittlung der Härte in der sehr schmalen Grobkornzone, nah der Schmelzlinie, schwierig. Die Komplexität einer Schweißnaht (Schweißgut und WEZ) erlaubt keine isolierte Betrachtung einzelner Bereiche. Eine vergleichende Darstellung der grundlegenden Wirkung unterschiedlicher Abkühlzeiten in der GK- bzw. FK-WEZ auf die mechanisch-technologischen Gütewerte in vergütetet bzw. thermomechanisch hergestellten höherfesten FKB, insbesondere in Überlagerung des Wasserstoffeinflusses, konnte bis zum derzeitigen Stand noch nicht erbracht werden. Die genaue Kenntnis über das Werkstoffverhalten bei unterschiedlichen $t_{8/5}$ Zeiten unter Wirkung von Wasserstoff ist hinsichtlich einer sicheren schweißtechnischen Verarbeitung dieser Stähle unabdingbar. Teilweise ist eine ursächliche Wirkung von Wasserstoff nicht mehr nachweisbar, sodass eine Zahl der existierenden Schadensfälle unter Umständen nicht in Wechselwirkung mit Wasserstoff dokumentiert wurden. Die dargelegten Schäden belegen eindeutig das hohe Potential einer Werkstoffschädigung durch den aufgenommenen Wasserstoff. Die Schadensfälle signalisieren ein hohes Risiko eines eintretenden Schadens in der Schweißnaht von Bauteilen aus höherfesten Stählen. Für eine Werkstoffschädigung durch den aufgenommenen Wasserstoff im Metallgitter spielt die Art der Wasserstoffaufnahme (Schweißprozess oder im Betrieb) eine untergeordnete Rolle. Die unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Zyklen in der GK- und FK-WEZ verschieben die resultierenden mechanisch-technologischen Gütewerte, dass eine generelle Aussage über die Wirkung des

Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften nicht mehr möglich ist. Zusammenfassend aus dem Kenntnisstand zur Phänomenologie der WEZ in vergütet bzw. thermomechanisch hergestellten FKB leitet sich ein großer Forschungsbedarf zur GK- und FK-WEZ mit und ohne den Einfluss von Wasserstoff ab.

Ein Untersuchungsschwerpunkt in dieser Arbeit ist die Wirkung einer Variation der Abkühlzeit auf die GK- bzw. FK-WEZ eines vergüteten bzw. thermomechanisch hergestellten höherfesten FKB. Der Einfluss der Wärmemenge bzw. $t_{8/5}$ -Zeit, neben der Gefügeausprägung, auf die Eigenspannungen bzw. auf den Verzug wurde von Schröpfer [75] detailliert dargestellt und diskutiert. Bezüglich der Interaktion der Haupteinflussfaktoren auf die wasserstoffunterstützte Schädigung in den GWS und Schweißnahtgefügen wird deshalb im Kapitel 5.2.2 eingegangen.

2.3 Eigenschaftsdegradation - wasserstoffunterstützte Kaltrisse

2.3.1 Theorien der wasserstoffunterstützten Rissbildung

Eine ganzheitliche Erklärung der Wirkung des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe mit Hilfe der Theorien ist nicht möglich. Ein direkter Nachweis einer Schädigung der metallischen Werkstoffe durch Wasserstoff ist aufgrund der Atomgröße schwierig. Die Untersuchungen beruhen auf der Analyse der Erscheinungsformen der wasserstoffunterstützten Rissbildungen und deren Ableitungen. Oftmals beruhen die Forschungen auf homogenen Gefügen mit wenig technischer Relevanz. Eine direkte Übertragbarkeit dieser Zusammenhänge einfacher Werkstoffgefüge auf komplexere ist nicht ohne weiteres möglich. Die stetige Weiterentwicklung heutiger moderner höherfester FKB lassen einen unmittelbaren Transfer der existieren Modellvorstellung nur begrenzt zu. In der Literatur werden folgende Theorien im Zusammenhang mit der wasserstoffunterstützten Rissbildung diskutiert.

Drucktheorie

Die älteste Theorie zur Werkstoffschädigung durch Wasserstoff geht von der Modellvorstellung aus, dass der atomare Wasserstoff sich an Phasengrenzen innerer Gitterdefekte anlagert. An diesen Gefügeinhomogenitäten rekombiniert der atomare Wasserstoff unter einer starken Zunahme des Innendruckes zu molekularem H_2 [92, 93]. Diese Zunahme des inneren Druckes kann zur Bildung von Mikroporen oder Mikrorissen führen. Dies könnte dann eine Rissinitiierung und -ausbreitung zur Folge haben. In diesem Zusammenhang wird für diese Art Werkstoffschädigung eine äußerst hohe Wasserstoffkonzentration vorausgesetzt. Dies kann insbesondere durch eine elektrochemische Beladung oder durch die starke Abnahme der Wasserstofflöslichkeit mit sinkender Temperatur in Metallen eintreten. Entgegen der Drucktheorie belegen Untersuchungen in [7, 88], dass höherfeste vergütete FKB bereits bei sehr niedrigen Wasserstoffkonzentrationen eine Schädigung erfahren.

Eine vollständige Erklärung einer Rissentstehung kann dieser Mechanismus nicht liefern. Der Wasserstoffdruck in Gefügeinhomogenitäten kann im Gleichgewichtszustand, unter dem das chemische Potential in allen Phasen identisch ist, keinen höheren Wert erreichen als den Atmosphärendruck [94]. Allerdings können kathodische Beladungsprozesse und hohe äußere Spannungen den Gleichgewichtszustand verschieben. Hierbei ist anzumerken, dass diese Modellvorstellung einen Erklärungsansatz der Blasenbildung (Blister) im oberflächennahen Bereich leistet, bspw. durch einen Beizprozess verursacht. Charakteristische Schadenserscheinungen sind Fischaugen oder eine Flockenbildung.

Hydridbildung

Diese Theorie beruht auf binären Verbindungen des Wasserstoffs mit Nebengruppenmetallen. Bevorzugte Metalle sind Titan, Tantal, Zirkonium, Niob und Vanadium. Die zumeist nichtstöchiometrischen Verbindungen besitzen einen sehr spröden Charakter. Eine zusätzliche Unterscheidung findet in einer äußeren und inneren Hydridbildung statt. Dabei beschreibt die äußere die Bildung einer spröden Werkstoffdeckschicht, hingegen die innere eine Volumenzunahme, die durch eine damit verbundene Gitterverzerrung gekennzeichnet ist. Die äußere ist während einer wasserstoffunterstützten Spannungsrisskorrosion und bei Nichteisenmetallen ein möglicher Prozess [92]. Der Zusammenhang der inneren Hydridbildung und der spröde Charakter aufgrund der chemischen Bindung der Hydride tragen zu einer Versprödung des Werkstoffes durch Wasserstoff bei. Die Beschreibung der Gefügeversprödung und die detaillierte Kennzeichnung durch den Mechanismus der Hydridbildung ist von Birnbaum [95] vorgenommen wurden. In Bereichen hoher lokaler Dehnungen oder an Versetzungen kommt es zu einer inneren Hydridbildung. Darin findet der Rissfortschritt durch die stetige Bildung neuer Hydride an der Risspitze und deren sprödes Versagen statt.

In Eisen tritt die Hydridbildung erst bei sehr hohem Wasserstoffpartialdruck auf. Aus der Literatur können Werte von ca. 2-2,5 GPa entnommen werden [96, 97].

Adsorptionstheorie

Dieser Ansatz von Petch and Stables [98] verfolgt die Herabsetzung der Oberflächenenergie zur Bildung neuer Rissoberflächen in der Zone der Risspitze durch den aufgenommenen atomaren Wasserstoff. Hierbei ist die Grundlage für diese Theorie die energetische Betrachtungsweise nach dem Modell von Griffith [99]. Die Energie zur Bildung von Rissoberflächen wird solchermaßen minimiert, dass die Grenzbruchspannung deutlich erniedrigt wird. Infolgedessen kann der Rissfortschritt unter Wasserstoff bereits bei erheblich reduzierten Spannungen eintreten. Eine Reduzierung der Oberflächenenergie durch Wasserstoff kann unter thermodynamischen Aspekten mitunter rissbeschleunigend wirken [100]. Ein Sprödbbruch ist vorstellbar, wenn die herabgesenkte Grenzbruchspannung die Trennfestigkeit des Werkstoffes an der Risspitze unterschreitet [92].

Einen Erklärungsansatz für die Ursache der Absenkung der freien Oberflächenenergie durch Wasserstoff liefert diese Theorie nicht. Die schädigende Wirkung des Wasserstoffs, im Vergleich zu anderen chemischen Elementen im Metallgitter, bleibt ungeklärt. Die Möglichkeit eines Erklärungsansatzes für den Rissfortschritt ist gegeben, allerdings ein Ansatz für die Rissinitiierung hingegen nicht.

Dekohäsionstheorie - Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)

Aufbauend auf Pfeil [101] entwickelten Troiano und Oriani [102-105] eine Theorie, welche eine Erklärung der Rissbildung im Inneren des Werkstoffes an der Risspitze liefert. Kernaussage dieses Konzeptes ist zum einen die Diffusion des Wasserstoffs in Bereiche hoher Spannungen, bspw. in Risspitzen oder geometrische Kerben, und zum anderen die Herabsetzung der atomaren Bindungskräfte im Metallgitter. Durch eine Wechselwirkung des Wasserstoffs mit hohen mechanischen Spannungen ist eine elastische Werkstofftrennung vorstellbar. Diese Trennung setzt bereits ein, bevor die kritische Schubspannung erreicht wurde und Gleitprozesse initiiert werden konnten. Die Folge wäre ein Spaltbruch. Troiano [102] beschreibt die schädigende Wirkung des atomaren Wasserstoffs durch Elektronenabgabe an die 3d-Schale des Metalls. Das Energieniveau des Metallgitters wird durch das aufgenommene Elektron angehoben, wodurch die Kohäsionskräfte der

Metallatome im Kristallgitter herabgesetzt werden. Diese Theorie bietet einen Erklärungsansatz für die Rissbildung und durch die notwendige Diffusion einen für das Risswachstum.

Lynch [106] geht davon aus, dass hohe elastische Spannungen erforderlich sind, um eine ausreichend hohe Wasserstoffkonzentration auf Zwischengitterplätzen vor den Rissspitzen zu erreichen, damit eine Herabsetzung der atomaren Bindungskräfte erzielt werden kann. Der quantitative Beweis über den Betrag der Erniedrigung der Kohäsivkraft durch Wasserstoff ist mit Hilfe geeigneter Techniken im atomaren Bereich an der Rissspitze direkt nur sehr schwer möglich [92, 106]. Wada et al. [107] konnten die Schwächung der Bindungsenergie von Oberflächenatomen durch adsorbierten Wasserstoff belegen. Vorstellbar wäre somit auch eine Reduzierung der atomaren Bindungsenergie im Inneren des Werkstoffs an Einschlüssen oder auch Korngrenzen.

Plastizitätstheorien

Das mechanische Verhalten der Metalle wird grundlegend mit Hilfe von Versetzungen durch Gleiten im Gitter beschrieben. Daraus resultiert die hervorragende Verformbarkeit metallischer Werkstoffe. Alle metallurgischen Mechanismen, worin Wasserstoff die lokale Plastifizierung des Gefüges verändert, werden auf die Interaktion Wasserstoff-Versetzungen zurückgeführt [108].

In der Literatur wird der Einfluss von Wasserstoff auf die Beweglichkeit der Versetzungen kontrovers diskutiert. Auf der einen Seite existiert die nachweisliche Verfestigung (hardening effect) des Werkstoffs durch den atomaren Wasserstoff und auf der anderen Seite besteht die Möglichkeit der Entfestigung (softening effect) [108]. Der dominierende Effekt ist abhängig vom Werkstoff, seiner chemischen Zusammensetzung und von der Wärmebehandlung. Einige Werkstoffgruppen neigen makroskopisch zur Verfestigung, obwohl auch eine mikroskopische Entfestigung vorliegen kann. Singh et al. [109] unterstreichen die makroskopische Entfestigung am Beispiel eines niedrig legierten Stahls, welcher kaltverfestigt wurde und anschließend bei 700 °C rekristallisiert, um verschiedene Ferritkorngrößen mit einigen kugligen Carbidausscheidungen bzw. einige Einschlüsse einzustellen. Die elektrochemisch beladenen Zugproben zeigten mit steigender Konzentration eine Abnahme der Streckgrenze und mit stark zunehmender Wasserstoffkonzentration, nach einem leichten Anstieg, einen Abfall der Zugfestigkeit. Es zeigt sich anhand dieser Untersuchung die starke Abhängigkeit vom Werkstoff und seiner chemischen Zusammensetzung, von der Herstellung und eventueller unvermeidbarer temperaturbeeinflusster Bereiche, bspw. durch einen Fügeprozess. Aus diesem Grund besteht weiterhin ein starker Forschungsbedarf zur Interaktion des Wasserstoffs mit den härtesten FKB und deren WEZ, hervorgerufen durch den Schweißprozess.

Die Beeinflussung der Versetzungsaktivität durch den Wasserstoff stellt an sich einen Schädigungsmechanismus dar, welcher sich auf die Ausbildung und den Verlauf von Rissen auswirkt. Die verschiedenen Ausführungen, Verfestigung und/oder Entfestigung, werden in der Literatur verschieden betrachtet. Murakami et al. [110] belegen, dass die Versetzungsbewegung unter Wasserstoffeinfluss sehr stark verlangsamt bzw. gänzlich blockiert wird. Es wird von der Vorstellung ausgegangen, dass der atomare Wasserstoff in die Spannungsfelder der Versetzungen diffundiert und durch dessen Anlagerung als interstitiell gelöstes Atom Cottrell-Wolken erzeugt [111]. Die Beweglichkeit der Versetzungen wird herabgesetzt. Interstitiell gelöste Atome wie Kohlenstoff oder Stickstoff lagern sich im Verzerrungsfeld der Versetzungen an. Dieser Mechanismus wird metallurgisch zur Festigkeitssteigerung genutzt. Auch der atomare Wasserstoff bewirkt durch ein Trappen an den Versetzungen und ein Pinnen einen zusätzlichen Betrag zur Festigkeitssteigerung. Folglich wird die kritische Schubspannung für die Versetzungsbewegung erhöht. Die Zunahme der Verfestigung steigt mit steigender Wasserstoffkonzentration. Im Zustand der Übersättigung kann dieser Effekt besonders stark auftreten [111]. Verbunden mit dem Anstieg der

Wasserstoffkonzentration ist auch eine Zunahme der Härte nachweisbar [111]. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls stark mit dem Effekt der Versetzungsblockierung gekoppelt.

Untersuchungen von Johnson et al. [112] zu den mikrostrukturellen Einflüssen auf die Größe der Lüders-Dehnung in niedriglegierten Stählen belegen die starke Abhängigkeit dieser vom Kohlenstoffgehalt, Dehnrate und Korngröße bzw. Versetzungsdichte. Es wird geschlussfolgert, dass die Lüders-Dehnung mit zunehmender Dehnrate steigt, mit steigendem Kohlenstoffgehalt sinkt und eine Verkleinerung der Korngröße diese erhöht.

Sun et al. [113] dokumentierten den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Lüders-Bänder und der Dehnrate. Hall [114] untersuchte den Zusammenhang über die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lüders-Bands. Durch die Messung der Ausbreitung eines einzelnen Lüders-Bands in einer Eisenprobe schlugen sie eine mathematische Beziehung vor. Darin spiegelt die Lüders-Bandgeschwindigkeit s_L den Quotienten aus der konstanten Traversengeschwindigkeit V der Zugmaschine und der resultierenden Lüders-Dehnung ϵ_L wider.

$$s_L = \frac{V}{\epsilon_L} \quad \text{Gl. 3}$$

Die Modifizierung der Gl. 3 mit der Prüflänge der Probe l_0 und der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ anstelle der Traversengeschwindigkeit und im Fall mehrerer Lüders-Bänder N ergibt folgende Gleichung:

$$s_L = \frac{\dot{\epsilon} l_0}{N \epsilon_L} \quad \text{Gl. 4}$$

Sun et al. [113] geben an, dass diese vorgeschlagenen Gleichungen entsprechend unter einem einachsigen Spannungsfall an Stählen validiert wurden. Aus den Pionierarbeiten von Cottrell und Bilby geht hervor, dass genau diese Erscheinungsform der Streckgrenze als Konsequenz des Freisetzens und Vervielfachen von Versetzungen hervorgeht. Die Initiierung des Lüders-Bands, nämlich der starke Streckgrenzenabfall von der oberen Fließspannung zur unteren könnte, durch eine relativ zügige Versetzungsvervielfachung hervorgerufen werden [115]. Der Mechanismus des Fortschreitens von Lüders-Bändern wird als ein Prozess aus Versetzungsmultiplikation innerhalb des Bandes bzw. die Übertragung von Versetzungen in benachbarte Regionen mit geringem Abstand vor der Lüders-Bandfront angenommen. Eine geschlussfolgerte Annahme gemäß Sun et al. [113] ist, dass die Lüders-Bandgeschwindigkeit s_L direkt mit der Versetzungsgeschwindigkeit im Verhältnis zueinandersteht. Aus den Untersuchungen von Hahn [116] geht folgende lineare Beziehung hervor:

$$s_L = kv \quad \text{Gl. 5}$$

k stellt eine Materialkonstante und v die Versetzungsgeschwindigkeit dar. Wird die Gl. 3 mit Gl. 5 entsprechend zueinander gleichgesetzt, kann durch Umstellung nach der Versetzungsgeschwindigkeit v folgender Zusammenhang hergestellt werden:

$$v = \frac{V}{k \epsilon_L} \quad \text{Gl. 6}$$

Allerdings kann auch mit steigender Konzentration ein metallurgischer Wirkmechanismus eintreten, welcher zu einer starken Werkstoffschädigung führt und die mechanischen Eigenschaften sehr stark abnehmen [88, 117-120]. Ein wesentlicher Unterschied in den Untersuchungen der Autoren sind die Werkstoffe. Untersuchungsgegenstand sind austenitische Stähle [110], Mehrphasenstähle (TRIP, DP, CP) und einphasige höherfeste Stähle [88, 117, 119]. Die Ausprägung der Verfestigung ist stark vom Gefüge und der Wasserstoffkonzentration abhängig.

In der Literatur werden die beiden konkurrierenden Effekte (hardening- / softening Effekt) kontrovers diskutiert. Die oben beschriebene Ausführung zum Zusammenhang der Versetzungsgeschwindigkeit und dem Wasserstoff spiegelt sehr deutlich den hier vorliegenden hardening Effekt wider. Sofronis et al. [121, 122] beziehen den Standpunkt der Erhöhung der Versetzungsaktivität. In diesem Fall ist die Modellvorstellung nach Birnbaum und Sofronis nicht anwendbar.

Sofronis et al. [121, 122] belegen, dass die Fließspannung in einem metallischen Werkstoff lokal herabgesetzt wird. Diese These wurde auf Basis von reinem Nickel nachgewiesen. An dieser Stelle sollte eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf höherfeste FKB bzw. Eisenwerkstoffe hinterfragt werden.

Die Autoren um Birnbaum und Sofronis etablierten auf Basis dieser experimentellen Untersuchungen den *hydrogen enhanced localized plasticity (HELP)* Mechanismus. Der Grundgedanke ist die Erhöhung der Mobilität der Versetzungen durch den aufgenommenen atomaren Wasserstoff. Nach Sofronis [121] werden die Versetzungen von der Wasserstoffatmosphäre abgeschirmt und infolgedessen die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Hindernis und den Versetzungen reduziert. Darüber hinaus liefert Sofronis [121] einen analytischen Beleg für die Verringerung der Interaktion zwischen zwei Stufenversetzungen.

Xu et. al [123] beobachteten anhand kaltverfestigter bzw. geglühter Proben im Roheisen eine Abnahme der Fließgrenze bzw. der Zugfestigkeit. Zur Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen der Versetzungsdichte und der Degradation der mechanischen Eigenschaften schlussfolgern die Autoren eine Erhöhung der Versetzungsaktivität gemäß dem HELP-Mechanismus.

Der Einfluss des Wasserstoffs auf eine Anregung der Versetzungsbewegung wurde von Beachem [124] in experimentellen Untersuchungen nachgewiesen. Darin fand eine beschleunigte Versetzungsbewegung unter Wasserstoffeinfluss statt. Dieses erhöhte Verformungsvermögen begünstigt ein Risswachstum (softening effect). Ein direkter Versprödungsmechanismus ist der Einfluss auf die Versetzungsbewegung nicht, jedoch trägt er zur Versprödung bei. Birnbaum et al. [125] untersuchten das Verformungs- und Bruchverhalten in Stählen in-situ mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Die Autoren schlussfolgern, dass Wasserstoff durch eine Anregung der Versetzungsaktivität in Metallen zunächst unter niedrigen plastischen Dehnungen eine Abnahme der Festigkeit verursacht (softening). Mit einer steigenden plastischen Verformung wird eine Verfestigung (hardening) des Werkstoffs durch die Neubildung von Versetzungen durch Wasserstoff erzielt. Dies erklärt jedoch nicht den Effekt der sofortigen Verfestigung höherfester niedriglegierter Stähle und eine deutliche Schädigung bzw. Degradation der mechanischen Güterwerte mit steigender aufgenommener Wasserstoffkonzentration.

Shivanyuk et al. [126] untersuchten an austenitischen Stählen die interatomaren Wechselwirkungen und Versetzungseigenschaften mittels Elektronenspinresonanz bzw. mit ab-initio Berechnungen die Elektronenstruktur. Die Autoren nehmen an, dass durch Wasserstoff eine höhere Dichte von freien Elektronen um die Versetzungen generiert wird und infolgedessen eine erhöhte wasserstoffverstärkte Plastizität verursacht wird. Es sinkt das Schubmodul und schließlich verringert sich die kritische Schubspannung für die Versetzungsbewegung. Weiterhin gehen die Autoren davon aus, dass die Spannungen um die Versetzungslinie bzw. der Wechselwirkungsabstand beim Versetzungsaufstau reduziert werden. Dadurch ist die zu überwindende Fließspannung herabgesetzt und die lokale Versetzungsbewegung startet bei deutlich niedrigeren Spannungen. Vorliegende hohe Spannungen vor einer Risspitze können an dieser ein plastisches Versagen des Werkstoffs auslösen. Nach Sofronis und Birnbaum ist der Hauptgrund für die wasserstoffunterstützte Rissbildung die Zunahme der Versetzungsgeschwindigkeit vor der Risspitze. Die Gleitvorgänge im Gefüge

begünstigen die Wasserstoffaufnahme und die Spannungen unterstützten hierbei die Wasserstoffdiffusion zur Risspitze.

Bezeichnend für den HELP-Mechanismus ist, dass der Bruch durch das stark lokalisierte plastische Versagen auf mikroskopischer Ebene initiiert wird. Bruchflächen zeigen durch den gelösten Wasserstoff deutlich kleinere und flachere Mulden als ohne Wasserstoff. Sehr detaillierte fraktographische Untersuchungen mit hochauflösender Technik belegen, dass die Wasserstoffversprödung von Stahl lokal mit stark erhöhter Plastizität an der Risspitze verbunden ist. Die duktile plastische Verformung ist deutlich stärker lokalisiert. Die makroskopische Versprödung zeigt sich durch den Duktilitätsverlust im Zugversuch und einer Spaltbruch ähnlichen Oberfläche. Dieser ist für viele reine Metalle und Legierungen, unter anderem auch austenitische Stähle und Titan-Legierungen, anwendbar. Zusammengefasst geht aus [110] folgender Konsens hervor: Der grundlegende Prozess der Wasserstoffversprödung ist eine Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und der Versetzungsbewegung. Xu und Zhang [123] diskutieren die Wirkung des Wasserstoffs in Eisen, welcher sich zunächst an Versetzungen bindet. Auf Basis des HELP-Mechanismus schlussfolgern die Autoren eine verbesserte lokale Plastizität durch den Wasserstoff, durch welche die Verteilung der Versetzungen geändert wird. Die verschiedenen Eisenproben wurden kaltgewalzt und teilweise gegläht. Die vorherige Kaltverformung des Eisens erhöhte die Versetzungen, wodurch die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit anstiegen. Die Gesamtdehnung wurde reduziert. Der an den Versetzungen eingeschlossene atomare Wasserstoff reduzierte deutlich die Gesamtdehnung und gleichzeitig leicht die Fließgrenze bzw. Zugfestigkeit. Die Fließspannung nahm unter Wasserstoff ab und wird dem HELP-Mechanismus zugeschrieben. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Höhe der Versetzungsdichte und der Degradation der mechanischen Eigenschaften. Die höhere Versetzungsdichte in der kaltverfestigten Probe führt zu einem Anstieg der Wasserstoffmenge, welche an den Versetzungen getrappt ist, und zu einer stärkeren Verringerung der Gesamtdehnung.

Eine explizite Erklärung des metallurgischen Effektes einer Rissbildung durch eine angeregte Versetzungsbewegung ist nicht lieferbar. Zusätzlich ist eine fraktographische Charakterisierung aufgrund nicht bekannter Merkmale nur sehr schwer möglich. Jedoch bietet dieser Mechanismus einen Erklärungsansatz für die Veränderung der mechanischen Eigenschaften diverser Werkstoffe.

Murakami[110] liefert einen übertragbaren und transparenten Erklärungsansatz für die fraktografische Änderung in der Nähe von Einschlüssen durch Wasserstoff für höherfeste Feinkornbaustähle, siehe Abbildung 25. Der Wasserstoff induziert das Abgleiten, wobei dieser zuerst diffundiert und sich anschließend an der Risspitze konzentriert. Todoshchenko et al. [127] beobachteten eine wasserstoffunterstützte Rissbildung im Bereich der TiC/TiN-Einschlüsse, wobei die Risse an der Grenzfläche Matrix-Einschluss begannen. Eine Vergrößerung (Vergrößerung) dieser TiC/TiN-Einschlüsse führt zu einer höheren Empfindlichkeit. Die Untersuchungen belegen zusätzlich, dass ein martensitischer Stahl eine höhere Empfindlichkeit mit weniger oder kleineren Einschlüssen, welche nicht auf Ti basieren (bspw. CaO), besitzt. Fujita und Murakami [128] kamen zu dem Schluss, dass die TiN-Einschlüsse in wasserstofffreien Proben ursächlich für das Versagen sind.

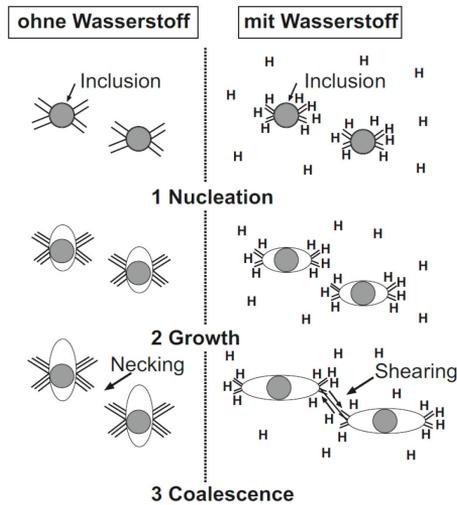


Abbildung 25: Schematische Darstellung zum Vergleich der Bildung, des Wachstums und der Koaleszenz von Einschlüssen mit und ohne Wasserstoff in Anlehnung an [110]

Demgegenüber konnte gezeigt werden, dass die Komplexeinschlüsse, bspw. Al_2O_3 (CaO)_x, ursächlich für das Versagen in den Proben unter Wasserstoffeinfluss verantwortlich waren. Außerdem sind die Autoren der Meinung, dass bei mehreren Arten von Einschlüssen, d.h. Al_2O_3 (CaO)_x und TiN, die Al_2O_3 (CaO)_x-Einschlüsse schädlicher sind als TiN [128]. Dieser Zusammenhang wird durch Tiegel et al. [129] und anderen Autoren [130] bestätigt. Einschlüsse des Typs Al_2O_3 , MnS oder MnO werden direkt in Verbindung mit einer höheren Anfälligkeit gegenüber einer HIC (hydrogen induced cracking) gebracht. Mit Hilfe der fraktografischen Untersuchungen belegen Kim et al. [131], dass die HIC bevorzugt an Einschlüssen entstanden, welche mit Al- und Ca-Oxiden angereichert waren. Huang et al. [130] dokumentieren, dass die meisten HIC an Einschlüssen, welche Mn, Al, Ca und Ti beinhalten, initiiert wurden und transkristallin in den GWS bzw. überwiegend interkristallin im abgeschreckten Zustand (WEZ) fortgeschritten sind.

Eine Kombination aus HEDE und HELP beschreibt den von Lynch [106] im Jahr 1976 vorgeschlagenen AIDE (Adsorption-Induced Dislocation Emission) Mechanismus. Die Idee ist, dass der gelöste (aufgenommene) Wasserstoff an der Oberfläche im Bereich von Spannungskonzentrationen, bspw. Risspitzen, adsorbiert. Die Adsorption von Wasserstoff führt in diesen Bereichen (Risspitzen) durch den HEDE Mechanismus und die Erleichterung einer Versetzungsbewegung zu einer Schwächung der interatomaren Bindung bzw. der Kohäsionsfestigkeit des Werkstoffs. Diesem Prozess folgt durch den HELP Mechanismus ein Risswachstum, welches durch Gleiten überlagert ist, mit der Ausprägung von Mikroporen. Die Kernaussage ist die Bildung und das Wachsen von Rissen durch Dekohäsion und Versetzungsinteraktion an der Risspitze. Die Modellvorstellung besagt, dass Risswachstum mit überlagertem Bruch durch eine kombinierte Wirkung aus einem Gleiten an der Risspitze mit Microvoid-Coalescence (MVC) hervorgerufen wird. Lynch [106] beschreibt, dass die Wasserstoffadsorption die interatomaren Bindungen schwächt und damit die Versetzungsemission von Risspitzen fördert, wodurch ein größerer Anteil der Versetzungsaktivität zu Risswachstum führt. Die Versetzungsemission erzeugt auf entsprechend geneigten Gleitflächen sowohl Rissentstehung als auch Risswachstum. So kommt es bei niedrigeren Dehnungen zu einer Koaleszenz von Rissen mit

Hohlräumen. Die Erscheinungsform der Bruchflächen durch AIDE sind prinzipiell flachere Vertiefungen. Die Grübchen, welche bei einem AIDE/MVC-Prozess entstehen, sind scheinbar kleiner und zum Teil auch flacher im Vergleich zum duktilen Bruch. Die durch den AIDE-Mechanismus erzeugten Risse verlaufen interkristallin oder transkristallin, je nachdem wo die Versetzungsemission und die Hohlräumbildung am einfachsten stattfinden.

Park et al. [132] schlussfolgern anhand ihrer Untersuchungen, dass die Verringerung der Korngröße zu einer Vergrößerung der Korngrenzfläche führt, wodurch der in der Korngrenze getrappte Wasserstoff sich besser verteilen kann und dadurch die normierte Menge an Wasserstoff pro Einheitslänge der Korngrenze reduziert wird. Der Autor zeigt eine Verschiebung des Bruchcharakters von niedrigen Quasispaltbruchanteilen bei kleiner Korngröße hin zu einem hohen Anteil von interkristallinem Bruch bei höherer Korngröße [132]. Fuchigami et al. [133] stellten fest, dass eine Kornfeinung die Gleitlänge von Versetzungen reduziert. Dadurch wird die Leerstellenbildung durch die Versetzungsdynamik in der Gegenwart von Wasserstoff unterdrückt, was zu einer Verringerung der Anfälligkeit für eine Wasserstoffversprödung führt. Die Autoren in [134] schlussfolgern, dass die Anzahl der zu erwartenden Versetzungen in den Gleitbändern proportional zur Korngröße ist, so dass sich an der Korngrenze eine geringere Wasserstoffkonzentration ansammelt, wodurch eine geringere Empfindlichkeit resultiert.

Die diskutierten Aspekte zur Interaktion der verschiedenen Mikrostrukturen mit dem aufgenommenen Wasserstoff bringen häufig eine Wechselwirkung mit den Versetzungen hervor. In der Literatur wurde nachgewiesen, dass Schrauben- bzw. Stufenversetzungen einen abweichenden Einfluss auf den Wasserstofftransport haben [135]. Die Autoren weisen darauf hin, dass, wenn die Versetzungsgeschwindigkeit einen bestimmten Wert annimmt, welcher als Losbrechgeschwindigkeit bekannt ist, der Wasserstoff nicht mit der Versetzungsbewegung mithalten kann. Höherfeste Stähle besitzen im Allgemeinen eine Mikrostruktur aus Martensit und Bainit, welche über eine große Menge an Versetzungen verfügen [136]. In den Untersuchungen von Takasawa [136] wurde der Einfluss der Versetzungsdichte auf die Sensitivität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften in niedriglegierten höherfesten Stählen analysiert. Takasawa [136] nutzte zur Quantifizierung des Einflusses der Versetzungsdichte (XRD-Messung) auf die Werkstoffschädigung ebenfalls den HDI (Hydrogen Embrittlement Index) unter der Verwendung der Brucheinschnürung, siehe 5.2.1. Die Verbesserung der Anfälligkeit gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff bei abnehmender Versetzungsdichte kann als Folge der unterdrückten Leerstellenbildung aufgrund einer Erhöhung des mittleren Versetzungsintervalls interpretiert werden.

Die schädigende Wirkung des Wasserstoffs in metallischen Werkstoffen wird in der Literatur häufig mit „Wasserstoffversprödung“ bzw. im Englischen mit „Hydrogen Embrittlement“ bezeichnet. Nachweislich ist insbesondere die Abnahme der Duktilität bis zur kompletten Versprödung des Werkstoffes, woraus die Bezeichnung Wasserstoffversprödung entstanden ist [7, 88]. Das Phänomen der Wasserstoffversprödung ist in vielen Schadensfällen mitunter ursächlich für eine Kaltrissbildung, insbesondere in geschweißten Konstruktionen aus höherfesten FKB. Die möglichen Wirkmechanismen des atomaren Wasserstoffs im Metallgitter, die Erscheinungsform der wasserstoffunterstützten Rissbildung sind vielschichtig und werden fortlaufend kontrovers diskutiert [137, 138].

In [139] wurde an unterschiedlichen WEZ (GK- und FK-WEZ) eines mikrolegierten Druckbehälterstahls für den Einsatz bei höheren Temperaturen im Schweißarbeitsbereich mit unterschiedlichen $t_{8/5}$ -Zeiten komplexe Werkstoffschädigungen nachgewiesen. Die Untersuchungen belegen für die

martensitische FK-WEZ mit einer niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit eine höhere Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur bainitischen GK-WEZ mit einer höheren $t_{8/5}$ -Zeit. Der Autor verknüpft diese Reihenfolge der Werkstoffschädigung direkt mit der Härte der entsprechenden Mikrostrukturen und leitet daraus die Sensibilität gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff ab. Demgegenüber belegt der Autor in [139] an einem niedriglegierten kohlenstoffarmen und kriechbeständigen Stahl, dass dieses Kriterium der Härte nicht allgemeingültig ist. Die ermittelte Reihenfolge der Mikrostrukturen bezüglich der Stärke einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff kann nicht direkt mit den ermittelten Härtewerten korreliert werden. Es wurde ein höheres Potential einer Degradation der mechanischen Eigenschaften im GWS gegenüber der FK-WEZ und dem Schweißgut nachgewiesen. In der Gegenüberstellung von Rhode [139], zeigt der T22 (Cr-Mo) mit 190 HV0,5 im GWS gegenüber dem T24 mit 220 HV0,5, welcher zusätzlich mit Ti, V und B legiert ist, den geringsten Widerstand gegenüber einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff. Zusammengefasst ist das Kriterium der Härte offensichtlich nur bedingt für eine Qualifizierung der Sensibilität gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff anwendbar. Eine generelle Aussage, dass eine hohe Härte bzw. die GK-WEZ grundsätzlich zu einer höheren Werkstoffschädigung durch die Interaktion mit Wasserstoff führen, ist nicht möglich. In Gefügestrukturen, welche auf Basis höherer Kohlenstoffgehalte bzw. durch einen Vergütungsvorgang eingestellt werden und in Folge einer schweißtechnischen Verarbeitung in der WEZ aufhärten können, ist die Einschätzung des Risikos einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff durchaus praktikabel. Es ist anzunehmen, dass die Sensibilität signifikant durch die chemische Zusammensetzung, Temperaturbeeinflussung während einer schweißtechnischen Fertigung und durch weitere metallurgische Aspekte (Ausscheidungscharakteristik, Versetzungsdichte) eines Werkstoffs beeinflusst wird. Diese Beispiele zeigen den Forschungsbedarf zur Untersuchung der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff, insbesondere für die wirtschaftlich stark relevanten höherfesten Feinkornbaustähle, auf. In der Literatur stützten sich die Untersuchungen überwiegend auf Grundwerkstoffe. Insbesondere die Interaktion und Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffes in Schweißnahtgefügen aus unterschiedlich hergestellten Feinkornbaustählen ist zum derzeitigen Kenntnisstand ungenügend.

Die vorliegenden Theorien bieten teilweise Erklärungsansätze für die phänomenologische Erscheinungsform der wasserstoffunterstützten Werkstoffschädigung, jedoch sind die Erkenntnisse über die Interaktion zwischen Versetzungen und Wasserstoff hinsichtlich einer quantitativen Überprüfung der Annahmen zum derzeitigen Stand nicht ausreichend. Dem Kenntnisstand zur Folge existiert keine allgemeingültige wissenschaftliche Theorie zur Klärung des Phänomens der wasserstoffunterstützten Schädigung. Teilweise ist eine Verknüpfung der Degradation der mechanischen Eigenschaften mit der Rissbildung bzw. einem -fortschritt nicht vorhanden. Grundlegend ist die Erforschung einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch den aufgenommenen Wasserstoff, bevor eine potentielle Rissinitiierung stattfindet, ungenügend in den GWS. Die Forderung nach einem universellen Mechanismus für die Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte höherfester FKB kann nicht geliefert werden.

Eine weitere offene Frage ist, wie wird die WEZ eines vergüteten bzw. thermomechanisch hergestellten FKB gegenüber den GWS durch Wasserstoff geschädigt? Die Interaktion der Versetzungen mit dem Wasserstoff gemäß der Plastizitätstheorien deutet auf eine starke Degradation der mechanischen Eigenschaften aufgrund der abgeschreckten Gefügestrukturen in der GK- bzw. FK-WEZ höherfester FKB hin. Die Literatur liefert zum derzeitigen Kenntnisstand keine vergleichenden

Untersuchungen zwischen den unterschiedlichen WEZ der thermomechanischen und vergüteten höherfesten Feinkornbaustähle.

2.3.2 Reduzierung des Risikos der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung

Die wasserstoffunterstützte Schädigung von Metallen unterliegt der grundlegenden Wechselwirkung von drei Komponenten, Abbildung 26. Demnach treten wasserstoffunterstützte Werkstoffschäden im Wirkdreieck aus einer Interaktion zwischen dem Werkstoff (lokales Gefüge), dem Verfahren (Wasserstoffaufnahme) und der Konstruktion (mechanischen Beanspruchung) auf.

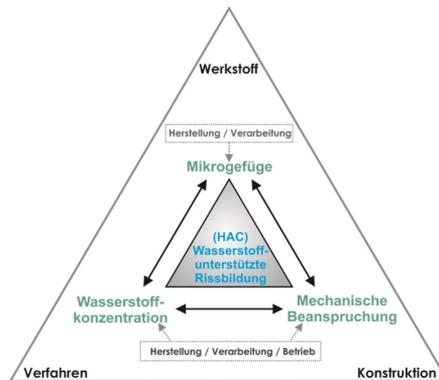


Abbildung 26: Einflussfaktoren auf die wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung, HAC – Hydrogen Assisted Cracking

Die Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte des Werkstoffs durch Wasserstoff kann zum Versagen eines Bauteils, bereits während der schweißtechnischen Fertigung, ohne einer zusätzlichen äußeren Beanspruchung führen. Der Prozess der Wasserstoffdiffusion im Metallgitter ist stark temperatur- und zeitabhängig. Dies birgt die Gefahr einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung Stunden bis mehrere Tage nach der Fertigung oder im späteren Betrieb des Bauteils. Eine Rissbildung in einem Bauteil aus höherfestem FKB wird genau dann stattfinden, wenn im Bauteil eine bestimmte Beanspruchung in dem lokal vorliegenden Gefüge überschritten wird. Diese Beanspruchbarkeit des vorliegenden Gefüges kann durch den aufgenommenen Wasserstoff deutlich herabgesetzt werden. Oftmals lässt sich eine bestimmte Beanspruchung (Schweißzugspannung oder Betriebsspannungen) nur gering oder überhaupt nicht mehr beeinflussen.

Konkret muss bei einer zusätzlichen Wasserstoffaufnahme der Grad einer Herabsetzung der Beanspruchbarkeit des lokalen Gefüges durch Wasserstoff erforscht werden. Die Frage, ob eine Beeinflussung des lokalen Gefüges (Werkstoffs) über eine Anpassung des Schweißprozesses die Gefahr einer Minimierung der Werkstoffschädigung möglich ist, bleibt offen.

2 Kenntnisstand

Tabelle 2: Einfluss der Wärmeführung vor, während und nach dem Schweißen auf die Risikominimierung einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung

	Gefügeeinfluss	generelle Wirkung	
Vorwärmen	<ul style="list-style-type: none"> • Einhaltung $t_{8/5}$-Zeit /Gefügeeinstellung/mech. Eigenschaften 	<ul style="list-style-type: none"> • Höhere H-Konzentration in WEZ durch verzögerte Abkühlung • inhomogene Wärmeverteilung mgl. <p><i>Risikominimierung: nicht signifikant</i></p>	[82], [140-142]
Zwischenlagentemperatur	<ul style="list-style-type: none"> • Gefügeeinstellung 	<ul style="list-style-type: none"> • keinen Effekt • Anstieg lokaler Dehnungen in WEZ • Anstieg Eigenspannungen WEZ <p><i>Risikominimierung: nicht signifikant</i></p>	[143, 144], [142], [145, 146]
Nachwärmen	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Gefügebeeinflussung 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Eigenspannungsbeeinflussung • Höhere Nachwärmtemperatur wählen anderenfalls ausreichende Nachwärmzeit anwenden <p><i>Risikominimierung: signifikant</i></p>	[82], [84], [144], [147], [148-150],

Grundsätzlich ist der Wasserstoffeintrag während der schweißtechnischen Fertigung höherfester FKB zu vermeiden bzw. zu minimieren. Gezielte Wärmeführungsprozeduren vor, während und nach dem Schweißen verfolgen das Ziel einer Absenkung des aufgenommenen Wasserstoffes. Gegenüber gezielten Wärmeprozuren geht aus Untersuchungen [143, 144] hervor, dass durch den Abbau hoher lokaler Dehnungen bzw. Spannungen die Kaltrissgefahr nicht signifikant gesenkt werden konnte. Die Grundlage einer gezielten Wärmeführung ist zum einen ein höheres Temperaturregime zur Ausnutzung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.4.2) und zum anderen die Verlängerung der Effusionszeit (siehe 2.4.3). Zur Einhaltung der geforderten mechanisch technologischen Gütewerte, seitens der Stahllieferanten, ist eine Wärmebehandlung von deutlich über 200 °C zu vermeiden. Die folgende Tabelle 2 fasst die Effektivität gezielter Wärmeführungen auf die Minimierung des Risikos der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung zusammen.

Abgeleitet aus der Literatur in Tabelle 2 liefert das Nachwärmen eine gute Wirksamkeit hinsichtlich einer angemessenen Reduzierung des Risikos einer wasserstoffunterstützten Werkstoffschädigung durch eine Wärmeführung. Die gezielte Beeinflussung der Einflussfaktoren, bspw. die mechanische Beanspruchung gemäß Abbildung 26, zur Absenkung des Risikos einer Werkstoffschädigung durch den aufgenommenen Wasserstoff ist umsetzbar. Ungeklärt ist, inwieweit eine gezielte Beeinflussung des lokalen Gefüges eine Werkstoffschädigung durch Wasserstoff minimieren kann.

2.4 Wasserstofftransport im Metallgitter

Der Vorgang des Wasserstofftransportes im Metallgitter unterliegt mehreren verschiedenen Prozessschritten. Die Literatur [96] beschreibt den Wasserstofftransport in mehreren Teilprozessen. Der Prozess der Wasserstoffaufnahme wird hinsichtlich der Verständlichkeit in zwei Teilschritte gegliedert. Zum einen ist es die Anlagerung (Adsorption) des Wasserstoffs an die Werkstoffoberfläche und zum anderen der Eintritt (Absorption) des Wasserstoffs. Der nächste Prozess ist die Wasserstoffdiffusion durch das Metallgitter. Abschließend erfolgt die Wasserstoffabgabe über die Phasengrenze in die Atmosphäre (Wasserstoffeffusion). Das für diese Arbeit relevante Wasserstoffangebot stammt aus dem umgebenen gasförmigen oder flüssigen Medium. Die relevanten Transportmechanismen beschränken sich in dieser Arbeit auf den Wasserstofftransport im festen Metallgitter.

2.4.1 Wasserstoffaufnahme

Der erste Prozess untergliedert sich zunächst in zwei Stufen und bildet die Voraussetzung für die Wasserstoffdiffusion durch das Metallgitter. Die erste Stufe umfasst die Anlagerung des Wasserstoffs an die Werkstoffoberfläche und wird als Adsorption bezeichnet und der zweite Teilschritt (Absorption) umfasst den Eintritt über die Metalloberfläche. Grundsätzlich wird molekularer Wasserstoff (H_2) bei Raumtemperatur (bzw. unter Normbedingungen) nicht vom Metallgitter aufgenommen. Unter Zuführung von Energie (Dissoziationsenergie) ist unter gewissen Randbedingungen, elektrochemisch oder durch den Energieeintrag beim Schweißen (bspw. durch den Lichtbogen, 2.4.1.1), ein Übergang in atomaren Wasserstoff möglich. Das Vorhandensein von diesem an einer Grenzschicht zum Metall führt zu einer spontanen signifikanten Aufnahme von Wasserstoff ins Metallgitter [151].

Dabei können die beiden Teilschritte jeweils aus der Gasphase oder aus einem Elektrolyten erfolgen. Zunächst wird kurz auf die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase eingegangen. Dieser Vorgang beschreibt die Aufnahme des Wasserstoffs in den Werkstoff aus einer gasförmigen Umgebung bspw. durch Korrosionsprozesse. Die Aufnahme aus der Gasphase läuft grundsätzlich nach dem folgenden Prinzip ab:



Diese Beziehung (Gl. 7) stellt vereinfacht die Adsorption des molekularen Wasserstoffs $H_{2,ads}$ an die Oberfläche, die Dissoziation in den atomaren Zustand (H_{ads}) und die Aufnahme des absorbierten Wasserstoffs (H_{abs}) dar. Die Absorption einer Wasserstoffkonzentration, welche eine deutliche Werkstoffschädigung hervorruft, ist nur unter hohen Drücken möglich. Eine Anwendung zur gezielten Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase ist die Druckwasserstoffbeladung. Weitere Randbedingungen sind, neben den notwendigen Drücken von mehreren hundert bar, hohe Temperaturen (mehrere hundert Grad Celsius) und lange Beladezeiten. Die Adsorption bzw. die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs zu atomarem benötigt gemäß der Beziehung in Gl. 7 eine entsprechende Adsorptions- bzw. Dissoziationsenergie. Das Sievert'sche Gesetz[152] liefert eine Beschreibung für den eingetragenen atomaren Wasserstoff während des Prozesses der Wasserstoffaufnahme.

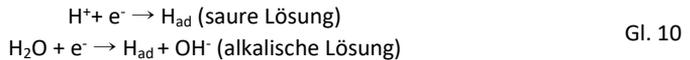
$$HD = C \sqrt{p_{H_2}} \quad \text{Gl. 8}$$

Mit HD als atomare Wasserstoffkonzentration im Metallgitter und $C = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$ als temperaturabhängige Konstante, worin ΔG die Reaktionsenergie für Adsorption und Dissoziation, R die universelle Gaskonstante und T die Dissoziationstemperatur darstellen. Der äußere Wasserstoffpartialdruck ist durch p_{H_2} beschrieben. Die Konzentration des angelagerten bzw. aufgenommenen Wasserstoffs steigt mit dem Druck und der Temperatur.

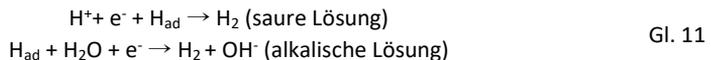
Ein probates Mittel zur Wasserstoffeinbringung ist die Aufnahme aus einem flüssigen Elektrolyten. Die Ausführungen zur elektrochemischen Beladung über einen Elektrolyten sind im Folgenden detaillierter beschrieben. In der Praxis erfolgt die Wasserstoffaufnahme üblicherweise über den Schweißprozess während der Fertigung. Für eine Bewertung der Interaktion von Wasserstoff mit den hier behandelten höherfesten FKB wurde die Wasserstoffbeladung über eine wässrige Lösung realisiert. Das grundlegende Prinzip ist hierbei eine kathodische Wasserstoffentwicklung. Auch in diesem Fall findet die Wasserstoffaufnahme gemäß der Gl. 7 statt. Der Wasserstoff entsteht bei diesem kathodischen Prinzip, wie folgt:



Das Anlegen eines elektrischen Potentials kann die elektrolytische Auflösung des Metallgitters reduzieren (Korrosionsschutz). Bei einer Überschreitung eines definierten Wertes des angelegten Potentials entsteht jedoch atomarer Wasserstoff. Die heute vorliegenden Reaktionsgleichungen für die Wasserstoffentwicklung sind die Mechanismen nach Tafel, Volmer und Heyrowsky. Gennero [153, 154] verweist in seinen Untersuchungen, worin der Volmer-Heyrowsky-Tafel Mechanismus analytisch untersucht wird, auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion, genannt (hydrogen-evolution-reaction: HER). In der Literatur existieren weitere Modellvorstellungen bezüglich des Wasserstoffeintritts in die Metalloberfläche. Allerdings gilt die Funktion des Volmer-Heyrowsky-Tafel-Mechanismus für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) an metallischen Elektroden als experimentell gesichert und wurde entsprechend in der Literatur ausführlich untersucht [153]. Im Allgemeinen laufen die folgenden Mechanismen zur Wasserstoffentwicklung in sauren oder basischen Lösungen ab. Die Kinetik der Mechanismen kann entsprechend der Volmer-Heyrowsky-, Volmer-Tafel- oder simultan Volmer-Heyrowsky-Tafel-Reaktion ablaufen [154]. Dabei ist der erste Schritt in der Gesamtreaktion die Entstehung des adsorbierten Wasserstoffs auf der Metalloberfläche von der Elektrode nach der Volmer-Reaktion [155].



Der nächste Schritt in der Reaktionsfolge ist die Heyrowsky- oder Tafel-Reaktion. Die Heyrowsky-Reaktion läuft gemäß Gl. 11 ab [155] und die Tafel-Reaktion gemäß Gl. 12.



Vereinfacht formuliert, findet auch hier das gleiche Schema gemäß der Beziehung in der Gl. 7 statt. Der molekulare Wasserstoff wird zunächst adsorbiert, dissoziiert in atomarem Wasserstoff, tritt in den Werkstoff ein und wird entsprechend absorbiert. Die Volmer-Reaktion sorgt durch den kathodischen Prozess, dass Protonen (saure Lösung) bzw. Wasser in alkalischen Elektrolyten entladen werden, Gl. 10. Die so entstandenen Protonen können anschließend an der Metalloberfläche adsorbiert werden. Die Folgereaktionen nach Heyrowsky bzw. Tafel sorgen für eine Rekombination

der Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff. Diese desorbierten Wasserstoffmoleküle steigen als Gasblasen im Elektrolyten auf. Durch die Kombination des kathodischen Prozesses nach Volmer und einer anschließenden Rekombination zu gasförmigem Wasserstoff, laufen diese Reaktionen als Gesamtreaktionen bzw. als Elektrodenbruttoreaktion während einer kathodischen Wasserstoffentwicklung ab [155]. Die Wasserstoffentstehung und -aufnahme laufen gleichzeitig ab. Weiterhin werden den Elektrolyten sogenannte Promotoren (Verbindungen mit Phosphor (P), Schwefel (S), Arsen (As)) hinzugegeben, um die Rekombination des adsorbierten Wasserstoffs an der Metalloberfläche zu minimieren [156, 157]. Häufig wird für die elektrochemische Wasserstoffbeladung einer As-Verbindung als Promotor verwendet. Dies führt zur Zunahme der Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsseite. Die Menge des absorbierten Wasserstoffs wird von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs, der Oberflächengüte und nicht zuletzt von den elektrochemischen Bedingungen signifikant beeinflusst. In der Literatur [129, 158, 159] ist eine Abhängigkeit von den gewählten Beladeparameter auf mögliche Werkstoffschädigungen belegt. Es kann eine Werkstoffschädigung an der Oberfläche oder im Inneren des Werkstoffs auftreten. Optimale kathodische Beladeparameter in Abhängigkeit des verwendeten Werkstoffs gewähren eine optimale Wasserstoffaufnahme ohne störende Einflüsse. Der Eintritt des atomaren Wasserstoffs stellt die Voraussetzung für die Wasserstoffdiffusion durch das Metallgitter und dessen komplexe Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Metalls dar.

Löslichkeit

Die zuvor beschriebenen Teilschritte der Wasserstoffaufnahme verlaufen reversibel. Unter der Voraussetzung, dass der Wasserstoff im Metallgitter in atomarer Form gelöst ist, gilt Gl. 8. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird angenommen, dass der Wasserstoff in der Metallmatrix in atomarer Form vorliegt. Naturgemäß besitzt der Wasserstoff aufgrund seiner Größe bzw. Masse eine hohe Beweglichkeit und ist deswegen interstitiell auf den Zwischengitterplätzen gelöst [160, 161]. Metallurgisch bildet der Wasserstoff in der Metallmatrix einen Einlagerungsmischkristall. Im Metallgitter stehen dem Wasserstoff in den Kristallstrukturen verschiedene Zwischengitterplätze zur Verfügung. Dies sind die tetraedrischen und oktaedrischen Zwischengitterplätze im krz-Gitter [37]. Aufgrund des Platzes findet die Einlagerung bevorzugt auf den tetraedrischen Zwischengitterplätzen statt. Sanchez et.al [162] geben an, dass hohe Wasserstoffkonzentrationen zu einer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit, aufgrund energetisch günstigerer Verhältnisse, auf den Oktaederplätzen führen. Dadurch kann das krz-Gitter tetragonal verzerrt werden und es entsteht ein tetragonal-raumzentriertes Gitter. Demgegenüber werden niedrige Wasserstoffkonzentrationen eher auf den tetraedrischen Zwischengitterplätzen gelöst. Im Allgemeinen weist α -Eisen (perlitische, ferritische, bainitische und martensitische Gefüge) im Vergleich zum γ -Eisen (austenitisches Gefüge) deutliche Unterschiede in Bezug auf Wasserstofflöslichkeit und -diffusion auf [163, 164]. Im γ -Eisen ist die Löslichkeit um circa drei Größenordnungen höher als im α -Eisen und die Diffusion ist um fünf Größenordnungen niedriger [157, 165, 166]. Das höhere Lösungsvermögen eines krz-Gitters im Vergleich zum krz lässt sich durch die Betrachtung der Gitterparameter ableiten. Demnach verfügt der Wasserstoff auf den oktaedrischen Zwischengitterplätzen des krz-Gitters mehr Platz. Im Vergleich zum idealen Gitter ist die Realstruktur der höherfesten FKB deutlich stärker gestört bzw. mit Imperfektionen versehen. Diese Defekte erhöhen die Wasserstofflöslichkeit oberhalb des reinen Eisengitters. Im weiteren Verlauf werden diese Defekte als Wasserstoffsenken bzw. Wasserstofffallen bezeichnet, siehe Abschnitt 2.4.2. Im Vergleich der interstitiellen Löslichkeit führt die Ansammlung des Wasserstoffs an Defekten zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems. Für

die weiteren Ausführungen wird davon ausgegangen, dass der Wasserstoff im Metallgitter interstitiell, in ähnlicher Weise wie Kohlenstoff, atomar gelöst ist.

2.4.1.1 Während des Schweißens

Grundlegende Voraussetzung für die Wasserstoffaufnahme ist die atomare Form des Wasserstoffs. Unter Normbedingungen liegt dieser in molekularer Form vor. Potentielle Wasserstoffquellen während einer schweißtechnischen Fertigung sind: Starke Verunreinigungen (Schmiermittel, Öle), hohe Umgebungsluftfeuchtigkeit, Brennerkühlung Wasserstoff im Schutzgas, Schweißzusatzwerkstoff und Hilfsmittel (Pulver, Elektrodenumhüllungen und Füllungen in Drähten). Diese Quellen lassen sich insbesondere bei Reparaturschweißungen oftmals nicht ausschließen. Prinzipiell haben neben dem Schweißverfahren und den Umgebungsbedingungen maßgeblich der Schweißzusatz, die Schweißparameter und die Schweißnahtgeometrie einen signifikanten Einfluss auf den eingebrachten Wasserstoff [167, 168]. Zimmer [88] zeigte, dass auch bei wasserstofffreien Elektroden und Schutzgas mit einer Grundkonzentration von 1 ml/100 g im aufgeschmolzenem Schweißgut zu rechnen ist. Ursache dafür ist die Wasserstoffaufnahme aus der umgebenden Atmosphäre. Neben den möglichen Quellen beschreibt die Abbildung 27 schematisch die einzelnen Teilschritte der Wasserstoffaufnahme während des Schweißens.

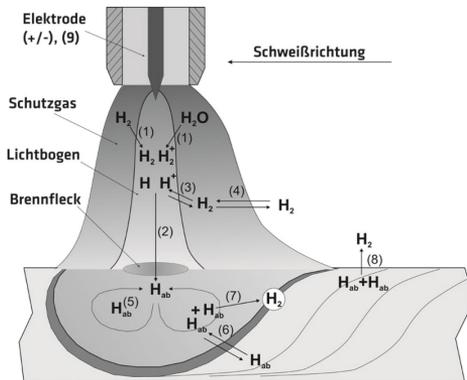


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme während des Schweißens [169]

Der molekulare Wasserstoff dissoziiert bzw. ionisiert partiell in atomaren Wasserstoff durch die sehr hohen Temperaturen des Lichtbogens (1). Dieser wird an die Schmelzbadoberfläche transportiert und adsorbiert. Untersuchungen belegen einen Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur des Schmelzbades und den Adsorptionsschritt [170]. Mit steigender Temperatur sinkt die Aufnahmefähigkeit des atomaren Wasserstoffs durch seine starke Reaktionsfreudigkeit, die Aufnahme des molekularen nimmt hingegen zu [171]. Der Prozess der chemischen Bindung an Phasengrenzflächen wird als Chemisorption bezeichnet und im Gegensatz dazu wird der molekulare Wasserstoff durch schwache physikalische Kräfte (Van-der-Waals'sche) bzw. Physisorption an der Grenzfläche angelagert [170]. Daraus folgt eine erhöhte Aufnahme des atomaren Wasserstoffs in den kälteren Randzonen des Schmelzbades [171]. Im Teilschritt 2 bewegt sich der atomare Wasserstoff in Richtung des Brennflecks im Lichtbogen und wird dort partiell absorbiert [171]. Durch Gleichgewichtsprozesse wird ein Teil des molekularen Wasserstoffs an der Grenzfläche Lichtbogen-Schutzgas wieder desorbiert (3) und bewegt sich in die Umgebung (4). Der absorbierte Wasserstoff wird durch schmelzbadbedingte Strömungsverhältnisse (Lorenzkraft und Maragoni-Effekt) verteilt (5). Der Lichtbogen bzw. auch das Schmelzbad erzeugen Druckverhältnisse,

welche die Bewegung des absorbierten atomaren Wasserstoffs in das frisch erstarrte Schmelzbad forcieren (6). Im Schritt (7) kommt es zur Rekombination der Wasserstoffatome unter der Randbedingung, dass die Wasserstoffkonzentration im geschmolzenen Werkstoff die Löslichkeitsgrenze im festen Zustand im Schmelzpunkt bei einem bar Wasserstoffdruck überschreitet. Mit anderen Worten es kann eine Porenbildung eintreten, wenn die Löslichkeit nach dem Sievert'schen Gesetz für $p_{H_2} = 1$ bar beträgt. Aufgrund von Gleichgewichtsbedingungen desorbieren die Wasserstoffatome aus dem bereits erstarrten und abkühlenden Schweißgut (8). Während des Abkühlvorgangs des Schmelzbades nimmt die Wasserstofflöslichkeit ab und zusätzlich tritt ein Löslichkeitsprung durch die Gitterumwandlung des Eisens ein. Die Lichtbogencharakteristik während des Schweißens wird signifikant von der Polung der Elektrode beeinflusst (9). Die Lichtbogenlänge und folglich die Dissoziationsfläche bestimmt die Wasserstoffaufnahme aus der Atmosphäre [172, 173]. Eine notwendige schweißstechnische Fertigung unter feuchter Umgebungsluft sollte daher unter einem kurzen Lichtbogen erfolgen. Darüber hinaus bestimmt der Tropfendurchmesser des abschmelzenden Schweißzusatzes die Wasserstoffaufnahme. Die Höhe des Volumens des Tropfens ergibt eine spezifische bestimmende Oberfläche. Mit steigendem Tropfenvolumen ist die Verweilzeit des Tropfens am Elektrodenende die charakteristische Größe. Draugelates et al. [171] beobachteten, dass bei der Impulstechnik mit steigender Schweißspannung der Wasserstoffgehalt zunahm.

2.4.2 Diffusion und Trapping

Der Transportmechanismus des atomaren Wasserstoffs im Metallgitter wird durch die Diffusion beschrieben. Dieser Prozess beschreibt den Konzentrationsausgleich des Wasserstoffs in der Metallmatrix durch Platzwechselforgänge und stellt somit den wichtigsten Teilschritt dar. Die für diese Arbeit notwendigen Zusammenhänge werden anhand der Diffusion im festen Metallgitter erörtert. Der Diffusionsvorgang bestimmt die Geschwindigkeit und Menge des Wasserstoffs und ist somit direkt für die Wechselwirkung mit dem Metallgitter verantwortlich. Zunächst wird der gelöste atomare Wasserstoff auf den Zwischengitterplätzen betrachtet. Böllinghaus [96] schlägt vor, dass die Betrachtung zwischen Diffusibilität und Lösungsvermögen, aufgrund einer möglichen Auswirkung auf den Diffusionsprozess, wenn eine Behinderung der Wasserstoffatome auf den Zwischengitterplätzen vorliegt, isoliert stattfinden sollte. Die Beschreibung der Diffusionsvorgänge erfolgt über die beiden Fick'schen Gesetze. Dabei wird die Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von Ort, Temperatur und Zeit betrachtet. Die oben erwähnten Platzwechselforgänge des atomaren Wasserstoffs zwischen den oktaedrischen bzw. tetraedrischen können durch die Proportionalität des Wasserstoffflusses zum Konzentrationsgradienten über das erste Fick'schen Gesetz beschrieben werden.

$$J = -D \cdot \nabla HD = -\left(D_x \cdot \frac{\partial HD}{\partial x} + D_y \cdot \frac{\partial HD}{\partial y} + D_z \cdot \frac{\partial HD}{\partial z}\right) \quad \text{Gl. 13}$$

$$J_x = -D_x \cdot \frac{\partial HD}{\partial x} \quad \text{Gl. 14}$$

Der Wasserstofftransport wird durch die Stromdichte J [H-Atome/m²s] beschrieben, welche die Anzahl an Wasserstoffatomen, die pro Zeiteinheit durch einen Querschnitt von 1 m² quer zur Stromrichtung transportiert werden, angibt. Die Wasserstoffstromdichte und der Wasserstoffkonzentrationsgradient sind linear in der Gl. 13 durch den Diffusionskoeffizient D [m²/s] als Proportionalitätsfaktor gekoppelt. Die Gl. 14 beschreibt die Wasserstoffstromdichte in x-Richtung. Die Abbildung 28 zeigt schematisch diese Beziehung, worin deutlich die entgegengesetzte Richtung vom Diffusionsfluss und dem Konzentrationsgradienten sichtbar ist. Die Diffusion ist demnach ein Prozess, welcher zum Konzentrationsausgleich führt und infolgedessen den Diffusionsprozess beendet. Darüber hinaus ist das Konzentrationsgefälle aus Gl. 14 bzw. in Abbildung 28 während der

Wasserstoffdiffusion konstant und schränkt folglich das erste Fick'sche Gesetz für den Fall der räumlich stationären Diffusion ein. Eingangs wurde eingeführt, dass die Wasserstoffdiffusion zusätzlich von der Zeit abhängig ist. Die Berücksichtigung zeitlich und örtlich veränderlicher Diffusionsprozesse ist mit dem ersten Fick'schen Gesetz nicht mehr möglich. Die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit der Zeit und vom Ort leitet sich aus der Erweiterung des ersten Fick'schen Gesetzes mit der Kontinuitätsgleichung, Gl. 15 ab [174, 175].

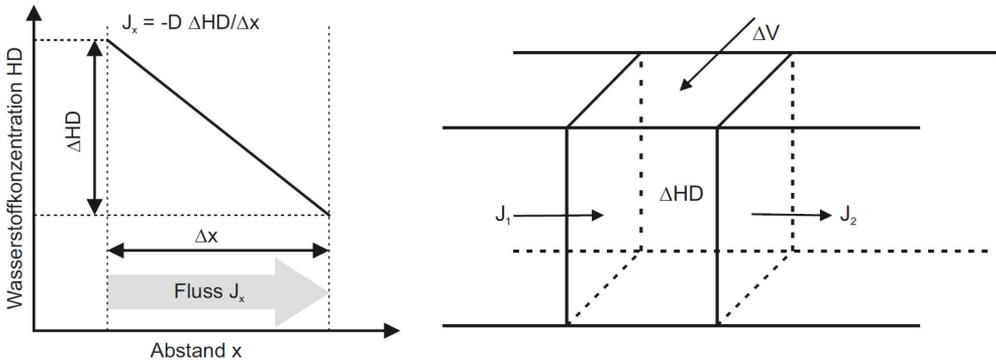


Abbildung 28: Schematische Darstellung des ersten Fick'schen Gesetzes [174], links und Prinzip der Kontinuitätsgleichung (rechts) [175]

Diese besagt, dass die Konzentrationsänderung im Volumen gleich zu setzen ist mit der Differenz der hinein- und hinausfließenden Teilchenströme des Volumens, Abbildung 28 (rechts).

$$\nabla J + \frac{\partial HD}{\partial t} = \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial HD}{\partial t} = 0 \quad \text{Gl. 15}$$

Durch die Kopplung dieser Kontinuitätsgleichung mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Gl. 13) resultiert die bekannte Diffusionsgleichung als zweites Fick'sches Gesetz.

$$\frac{\partial HD}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla HD) = -\nabla \cdot J \quad \text{Gl. 16}$$

Das zweite Fick'sche Gesetz ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung und beschreibt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Ort und Zeit) von der Konzentration [174]. Unter der Voraussetzung, dass der Diffusionskoeffizient eine stoffabhängige Konstante ist, welche wiederum temperaturabhängig ist, vereinfacht sich die Gleichung zu einer linearen Diffusionsgleichung (lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung), wie folgt:

$$\frac{\partial HD}{\partial t} = D \cdot \Delta HD = D \cdot \left(\frac{\partial^2 HD}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 HD}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 HD}{\partial z^2} \right) \quad \text{Gl. 17}$$

Das Wasserstoffkonzentrationsfeld durch $HD(x,y,z,t)$ ist mit dem Laplace-Operator charakterisiert [174]. Die interstitiell gelösten Wasserstoffatome diffundieren von einem Zwischengitterplatz zum anderen. Aus diesem Grund erfolgt der Platzwechselmechanismus über die Zwischengitterdiffusion. Das Verhältnis der Atomradien zwischen den eingelagerten Wasserstoffatomen und der Metallmatrix ist ausgesprochen klein. Folglich findet der Platzwechsel der Wasserstoffatome ohne nennenswerte Dilatation des Metallgitters statt. Weiterhin kann geschlossen werden, dass die nötige Aktivierungsenergie vergleichsweise gering ist. Daraus leitet sich prinzipiell die gute Diffusionsfähigkeit der Wasserstoffatome bei Raumtemperatur im idealen Gitter ab.

Aus den Betrachtungen des Diffusionsprozesses geht, wie bereits erwähnt, der Proportionalitätsfaktor D hervor. Für die folgenden Betrachtungen zur Diffusionskonstanten bzw. -koeffizienten D wird die Abhängigkeit von der Konzentration vernachlässigt [175]. Allgemein ist D ein Tensor zweiter Stufe, welcher sich bei kubischen Kristallsystemen aus den Diagonalelementen mit identischen Werten zusammensetzt. Metalle besitzen häufig ein kubisches Kristallgitter und folglich eine isotrope Diffusion mit einem skalaren Diffusionskoeffizienten. Die physikalische Grundlage der Diffusion basiert auf der Brown'schen Bewegung, wodurch die Temperaturabhängigkeit durch eine Zunahme der kinetischen Energie mit steigender Temperatur abgeleitet werden kann. Die Temperaturabhängigkeit wird über die Arrhenius Gleichung ausgedrückt.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 18}$$

Der Diffusionskoeffizient D charakterisiert den geschwindigkeitssteuernden Faktor in dem thermisch aktivierten Vorgang der Diffusion. Infolgedessen benötigen die Wasserstoffatome Energie für Platzwechselvorgänge im Metallgitter. Die Aktivierungsenergie E_A in J/mol ist ein grundlegender Faktor für die Diffusion der Wasserstoffatome von einem Zwischengitterplatz zum anderen. In der Gleichung Gl. 18 beschreibt D_0 die Platzwechselvorgänge und die damit verbundene Änderung des inneren Ordnungszustandes in einem System. Demnach ist D_0 eine stoffspezifische Konstante in mm^2/s zwischen den Diffusionspartnern Wasserstoff und der Metallmatrix. Der Ausdruck $e^{\frac{E_A}{RT}}$ steht für eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen bei der Überschreitung der Aktivierungsenergie E_A einen Platzwechsel ausführt, weshalb er als Boltzmann-Faktor bezeichnet wird. In dem Ausdruck ist T die absolute Temperatur in K und R die universelle Gaskonstante in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Die Quantität für E_A ist eine Funktion des Platzwechselmechanismus. Durch den exponentiellen Zusammenhang der Arrhenius-Gleichung ist es möglich, anhand der logarithmischen Darstellung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten über die inverse absolute Temperatur und eine lineare Regression die Aktivierungsenergie bzw. die spezifische temperaturunabhängige Konstante D_0 zu bestimmen. Der Diffusionskoeffizient als exemplarisches Beispiel für defektarmes Reineisen (99,99%) wurde in der Literatur[176] durch Messungen in folgender Größenordnung ermittelt:

$$D_{\alpha\text{-Fe}} = (5.12 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \exp(-(4.15 \pm 0.3) \text{ kJ mol}/RT) \text{ in cm}^2/\text{s} \quad \text{Gl. 19}$$

Bei Raumtemperatur (20 °C) ergibt das einen Diffusionskoeffizienten von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ für Reineisen. Der instationäre Diffusionsprozess von Wasserstoff im Metallgitter unter Berücksichtigung der zeitlichen Konzentrationsänderung lässt sich in Form einer partiellen Differentialgleichung mit dem zweiten Fickschen Gesetz abbilden. Das reale Diffusionsverhalten von Wasserstoff in den härtesten FKB ist aufgrund diverser Effekte signifikant beeinflusst, sodass dieses Gesetz allein die Diffusion nicht beschreiben kann. Gegenüber der bisherigen Beschreibung der Gitterdiffusion ist auf Basis experimentell ermittelter Diffusionskoeffizienten die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Stählen bei Temperaturen unterhalb 200 °C deutlich abgesenkt. Der folgende Abschnitt erläutert die Zusammenhänge für diese Abweichung durch mögliche Behinderungen der Wasserstoffdiffusion in der Metallmatrix durch Trapping.

Trapping

Die oben aufgeführten Betrachtungen liefern den Zusammenhang der Wasserstoffdiffusion im idealen Gitter. Die technischen Werkstoffe weichen jedoch stark vom idealen Gitter ab und weisen zahlreiche Gitterbaufehler vor. Diese Fehlstellen können Versetzungen, Grenzflächen (Korngrenzen, Ausscheidungen, Phasengrenzen), Einschlüsse und Poren sein. Diese Defekte haben zur Folge, dass

der atomare Wasserstoff sich anlagert und dessen Transport behindert und die Diffusionsgeschwindigkeit erniedrigt. Die Löslichkeit und die Wasserstoffverteilung werden maßgeblich von den vorhandenen Gitterbaufehlern im Werkstoff beeinflusst. Eine thermische Beeinflussung des Grundwerkstoffes, bspw. durch einen Schweißprozess, und die Umverteilung der Gitterbaufehler (Änderung in der Ausscheidungscharakteristik, Versetzungsdichte) führen zu einem Löslichkeitsanstieg in der WEZ [177]. Die Abbildung 29 gibt einen qualitativen Überblick potentieller Traps (Fallen) in höherfesten FKB.

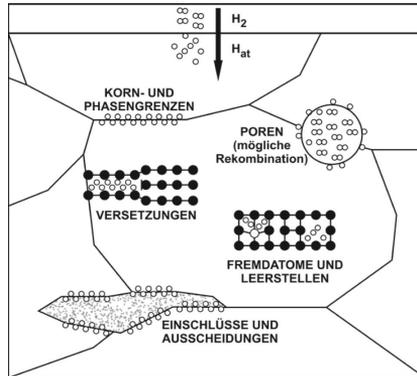


Abbildung 29: Schematische Darstellung von Wasserstofftraps in Metallen [96]

Die zahlreichen Gitterstörungen werden allgemein zu Traps zusammengefasst und sind Bestandteil einer vorgenommenen Einteilung des Wasserstoffs in der Arbeit von Böllinghaus [169]. Zunächst lässt sich der Wasserstoff in einem diffundierenden Anteil (diffusibler Wasserstoff) und einem in den Traps verbleibenden Anteil (residualer Wasserstoff) unterteilen. Diese Einteilung ist in Kontext zur Temperatur und Zeit, aufgrund einer Vielzahl diverser Traps und des zeitlich veränderlichen Diffusionsprozesses im Werkstoff, zu setzen. Grundsätzlich besteht bei jeder Temperatur der diffusive Wasserstoff im Gefüge aus einem diffundierenden Anteil im Metallgitter und einem freierwerdenden Anteil aus entsprechenden Traps, welcher bei dieser Temperatur aktiviert wird. Explizit dieser Anteil des Wasserstoffs wird als reversibel getrappt bezeichnet [96]. Die Diffusionsgeschwindigkeit D_0 wird um einen Wasserstoffanteil, welcher in Traps gebunden und wieder freigegeben wird, gemäß der Boltzmann-Beziehung, zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten D reduziert. Damit liefert die Arrhenius-Beziehung in der Gl. 18 für den Diffusionskoeffizienten die reale Diffusionsgeschwindigkeit, mit der sich der diffusive Wasserstoff bei einer bestimmten Temperatur durch das Metallgitter bewegt. Darüber hinaus kann noch der tiefgetrappte Wasserstoffanteil, der residuale Wasserstoff, welcher bei dieser Temperatur nicht freigesetzt wird, im Metallgitter vorhanden sein. Anstelle des residualen Wasserstoffs wird gleichbedeutend auch irreversibel getrappter Wasserstoff verwendet [96]. Genau diese Temperaturabhängigkeit charakterisiert den fließenden Übergang zwischen dem diffusiblen und dem residualen Wasserstoff. Das Maß für diesen Übergang wird durch die Aktivierungsenergie definiert. Diese Energie ist erforderlich, um ein Wasserstoffatom bei einer bestimmten Temperatur von einem Trap wieder freizusetzen. Demgegenüber ist die Bindungsenergie diejenige, um ein Wasserstoffatom an einem bestimmten Trap festzusetzen. Vorausgesetzt der Trap-Typ ändert seinen Zustand nicht, kann die Aktivierungs- mit der Bindungsenergie gleichgesetzt werden. In der Literatur wurden Modelle zur Charakterisierung der Traps anhand der Energien entwickelt. Diese energetischen

Betrachtungen liefern noch heute eine Gültigkeit auf Basis der Aktivierungsenergien für unterschiedlich tief getrappte Fallen. Die Autoren McNabb und Forster [178], Oriani [137] und McLellan [179] initiierten erstmalig in den 70ern einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie des Gitters und der der Traps. Die Abbildung 30 veranschaulicht schematisch diesen Zusammenhang. Entgegen der Vorstellung von Oriani und McLellan, verzichteten die Autoren in [180] auf eine zusätzliche Energieschwelle, nämlich E_{barriere} . Diese Energie soll als eine zusätzliche Energie an der Grenze des Traps auftreten. Allerdings ist unklar, ob diese Energie sich auf den realen Diffusionskoeffizienten D im Werkstoff generell auswirkt. Prinzipiell beschreiben die in der Abbildung 30 abgebildeten Senken ein jeweiliges Niveau an Bindungsenergie, exemplarisch gekennzeichnet durch Y .

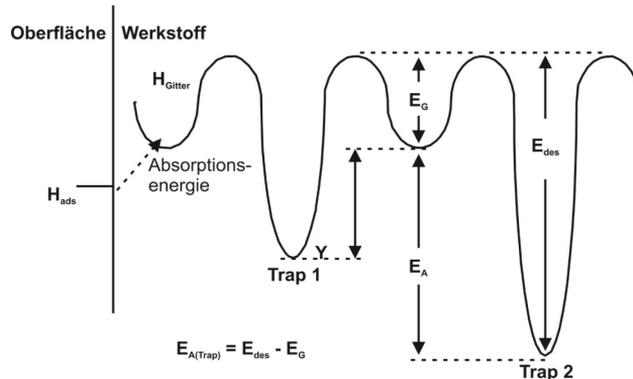


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Energieniveaus des Wasserstoffs im Werkstoff, mit E_G als Aktivierungsenergie für die Zwischengitterdiffusion, E_A als Aktivierungsenergie möglicher Traps im Gitter und E_{des} als die erforderliche Aktivierungsenergie zum Verlassen aus dem Trap [180]

Die Abbildung 30 veranschaulicht zum einen den Fall eines defektfreien Zustands, worin der Wasserstoff nach der Absorption durch Zwischengitterdiffusion transportiert wird. Die Aktivierungsenergie ist mit E_G gekennzeichnet. Zum anderen wird der Fall veranschaulicht, dass der Wasserstoff während der Diffusion durch das Metallgitter auf diverse Traps (Trap 1, Trap 2 usw.) treffen kann, welche mit einer bestimmten Aktivierungsenergie E_A verbunden sind. Entsprechend ist für jeden Trap, welcher eine höhere Aktivierungsenergie als E_G besitzt, eine notwendige Desorptionsenergie E_{des} aufzubringen. Eine Energiezufuhr größer E_{des} führt zur Freisetzung des Wasserstoffs von diesem Trap. Dieser Wasserstoff ist wieder diffusibel und wird über die Zwischengitterplätze bewegt. In den Betrachtungen von McNabb und Foster [178] wird ein Wasserstoffanteil als vernachlässigbar auf den Diffusionsprozess charakterisiert, ein weiterer Anteil ist irreversibel getrappt, vgl. mit tief getrapptem residualem Wasserstoff, und der letzte Anteil ist reversibel getrappt. Für die letzte Kategorie ist eine erhöhte Aktivierungsenergie notwendig, hingegen der als irreversibel charakterisierte Anteil nur unter sehr hoher Energiezufuhr freigesetzt werden kann. Pressourye [181] unterscheidet, aufbauend zu der energetischen Betrachtungsform, die Traps nach drei Arten. Die Wasserstoffatome können im Gitter durch Spannungsfelder, Temperaturgradienten oder durch ein Ungleichgewicht im chemischen Potential getrappt werden. Die Spannungsfelder, verursacht durch Versetzungen, bieten eine bevorzugte Diffusionsrichtung bzw. erhöhen das Trapping des atomaren Wasserstoffs [94]. Zusätzlich bewirken die Versetzungen eine Veränderung des chemischen Potentials, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht verzerrt wird. Pressourye [181] gibt an, dass Spannungsfelder bzw. Differenzen im chemischen Potential Kräfte auf ein diffundierendes Wasserstoffatom ausüben und dieses dadurch trappen.

Diese bezeichnet Pressouyre [181] im Metallgitter als attraktiven Traps. Die durch Ausscheidungshärtung gebildeten feinsten Carbide und Nitride in den härtesten FKB wirken als starker Trap [163]. In Abhängigkeit ihrer Dimension können Ausscheidungen hohe elastische Verzerrungen bzw. Spannungsfelder im Metallgitter erzeugen und damit verbunden ist eine Änderung des chemischen Potentials [171]. Darüber hinaus besitzen insbesondere inkohärente Ausscheidungen eine hohe Grenzflächenenergie bzw. eine hohe Energie bezüglich der Fehlordnung. Pressouyre bezeichnet deswegen die Korngrenzen, Phasengrenzen, inkohärente Teilchen oder Leerstellen auch als physikalische Traps [181]. Diese Beschreibung entspricht der energetischen Vorstellung von Oriani [137] und McLellan [179] durch den Abfall in die Senke am Punkt Y in der Abbildung 30. Für die Freisetzung ist eine höhere Aktivierungsenergie notwendig, siehe Trap 2 in der Abbildung 30. Die Erzeugung von Verzerrungs- bzw. Spannungsfeldern durch Ausscheidungen mit der verbundenen Änderung des chemischen Potentials und die Bildung von Grenzflächenenergie belegen die Mischung aus attraktiven und physikalischen Traps. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass die typischen Gitterbaufehler in Abbildung 29 auch zusätzlich Spannungs- bzw. Verzerrungsfelder erzeugen. Deswegen werden die am häufigsten auftretenden Traps im Metallgitter als mixed Traps bezeichnet [181].

In den härtesten FKB lassen sich gefügespezifische Merkmale ableiten bzw. identifizieren, welche von der chemischen Zusammensetzung und der Herstellungsrouten abhängen. Anzuführen ist eine zu erwartende verschiedene Ausscheidungscharakteristik zwischen dem S690QL und S700MC. Außerdem sind die Versetzungen sowie Korn- und Phasengrenzen signifikant für die Trappingcharakteristik.

Korngrenzen

Eine wesentliche Grundlage der hohen Festigkeit der FKB ist ein vergleichsweise feinkörniges Gefüge. Das hat zur Folge, dass der Anteil der Phasengrenzflächen durch Korngrenzen deutlich höher ausfällt. Die Literatur belegt, dass Korngrenzen als Gitterstörstellen den Wasserstoff trappen [138, 181, 182]. Kontrovers zu diesen Zusammenhängen können Korngrenzen auch Diffusionswege darstellen, wodurch eine erhöhte Wasserstoffbewegung eintritt [174, 183]. Eine beschleunigte oder gehemmte Diffusion hängt stark von der geometrischen Ausbildung der Korngrenzen und deren Besetzung mit Ausscheidungen im Metallgitter ab [184-186]. Der Effekt des Trappings an Korngrenzen auf den Diffusionskoeffizienten in härtesten FKB ist gering. Untersuchungen in [187] stützen die Hypothese, dass Korngrenzen entgegengesetzte Effekte auf die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff ausüben können, wodurch die schnellste Diffusion bei einer Zwischenkorngröße zu erwarten ist. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Fläche pro Volumeneinheit zu und die Wasserstoffmobilität steigt in Abhängigkeit von der wachsenden Korngrenzenfläche. Es wird angenommen, dass eine mittlere Korngröße und insbesondere die mittlere Korngrenzenfläche pro Volumeneinheit eine wesentliche Rolle im Diffusionsprozess spielen. Ichimura et al. [188] nutzen das Modell „grain boundary cross effect“ zur Beschreibung der Diffusionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Korngröße. Die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit kleinerer Korngröße erklärten die Autoren durch Trapping des Wasserstoffs an Knotenpunkten (Tripelpunkte) der Korngrenzen. Wiederum führte eine deutliche Vergrößerung der Korngrenze zu einer Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Korngrenzen [188]. Das Modell beschreibt zunächst die Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit abnehmender Korngröße beginnend von einem Einkristall. Die Abnahme der Korngröße in dem polykristallinen Werkstoff führt zu einer beschleunigten Wasserstoffdiffusion entlang der Korngrenzen bis zu einem maximalen Wert bei einer mittleren Korngröße. Eine weitere Abnahme der Korngröße minimiert die Wasserstoffdiffusion durch

Trappingeffekte des Wasserstoffs an den Knotenpunkten der Korngrenzen, welche durch eine kleinere Korngröße ansteigen. Damit verbunden kann der Diffusionskoeffizient deutlich abnehmen.

Kaltverfestigung

Wei und Tsuzaki [189] identifizieren die Versetzungen, besonders in der martensitischen Mikrostruktur, als die primären Traps im Gitter. In ihren Arbeiten wurde die Mikrostruktur von höherfesten Stählen im gehärteten und wärmebehandelten Zustand hinsichtlich der Wasserstofflöslichkeit untersucht. Mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur nimmt die Wasserstoffkonzentration im Stahl ab. Die Vielzahl der Versetzungen in der martensitischen Mikrostruktur trappen den atomaren Wasserstoff tiefer als beispielsweise die Phasengrenzfläche des Ferrit-Zementits [189]. Kaltverfestigung erhöht sich die Anzahl der Versetzungen in Metallen, wodurch mehr Wasserstoff getrappt wird und gleichzeitig die Wasserstofflöslichkeit steigt [123]. Im Eisen stellen Versetzungen und Leerstellen im Gitter Wasserstofftraps dar und reduzieren die Wasserstoffdiffusion. Es wird angenommen, dass vor allem die durch Kaltarbeit erhöhte Zahl der Versetzungen zum Trapping von atomarem Wasserstoff führt. Woodtli und Kieselbach [190] fassten die Wirkung der Rekristallisation, Kaltverfestigung und Wärmebehandlung auf den Diffusionskoeffizienten in Eisen, Martensit, Bainit und Perlit zusammen, Abbildung 31 (rechts).

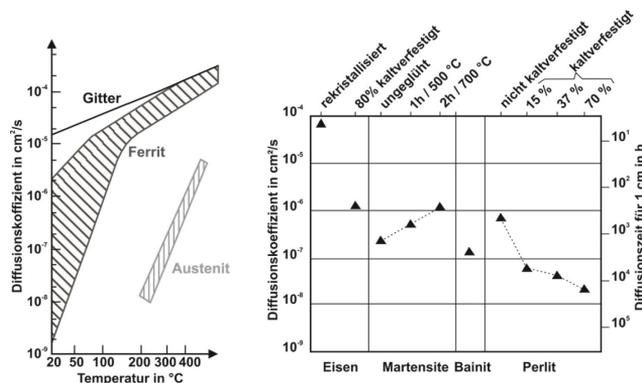


Abbildung 31: Wasserstoffdiffusionskoeffizienten im Gitter (Gitterdiffusion), im Ferrit und im Austenit (links); mikrostruktureller Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten (rechts) [190]

Am Beispiel des Eisens bzw. des Perlits ist die Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten durch Kaltverfestigung signifikant. Ein wärmebehandeltes martensitisches Gefüge führt zur Erhöhung des Diffusionskoeffizienten und zur Minimierung des Trappings. Im Umkehrschluss wäre ein nicht angelassener Martensit, bspw. in der WEZ beim Schweißen höherfester FKB, zusätzlich zur entstehenden Härte und abnehmenden Duktilität aufgrund des diffusionslosen Umklappens des Gitters noch einem erhöhten Risiko einer wasserstoffunterstützten Schädigung durch eine in den Traps angereicherte hohe Wasserstoffkonzentration ausgesetzt.

Ausscheidungscharakteristik und Phasengrenzen

In der Literatur werden die Phasengrenzen zwischen Einschlüssen, Ausscheidungen mit dem Gitter als diffusionshemmend charakterisiert [176]. Nach Böllinghaus verzögern in Baustählen bereits die Phasengrenzen zwischen Zementit/Ferrit und Ferrit/Perlit die Diffusion des atomaren Wasserstoffs [96]. Darüber hinaus besitzen die Ausscheidungen (bspw. Carbonitride) unabhängig ihrer Dimension (nm bis μm) an ihren Phasengrenzen zur Metallmatrix eine teilweise hohe Aktivierungsenergie, um

einen Weitertransport des Wasserstoffs zu realisieren. Aus den Untersuchungen von Grabke und Riecke [176] zur Diffusion des Wasserstoffs in Abhängigkeit der Mikrolegierungselemente geht hervor, dass gegenüber Reineisen der Diffusionskoeffizient im Stahl mit Ausscheidungen (MX-Phasen: Carbide und Nitride) um Größenordnungen reduziert wird, Abbildung 32 rechts.

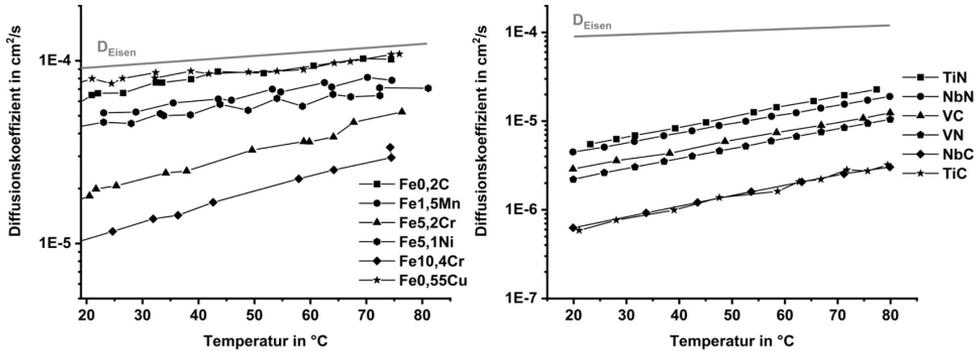


Abbildung 32: Einfluss der Legierungselemente (links) und Ausscheidungen (rechts) auf den Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Reineisen (blau) nach [176]

Die Abbildung 31 (links) und Abbildung 32 (rechts) geben prinzipiell Aufschluss über das unterschiedliche Diffusionsverhalten von Wasserstoff zum einen über die Phasenabhängigkeit (α bzw. γ) und zum anderen über die Legierungsabhängigkeit. Oriani [137] nimmt an, dass beim Wasserstofftransport in der Metallmatrix der Übergang zwischen dem Gitter und den Traps fließend ist und deswegen ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem diffusiblen und getrappten Wasserstoff existiert. Eine tiefgreifende Auswertung des Diffusionsverhaltens in un- bzw. niedriglegierten Baustählen nahm Böllinghaus [96, 191] in seiner Arbeit vor. Darin schlägt er vor, dass aufgrund der Vielzahl von Publikationen zum Trapping- und Diffusionsverhalten die diffusionshemmenden Effekte in einem Streuband zu erfassen sind. Die Literatur ist bezüglich der Quantifizierung möglicher Traps wie Ausscheidungen, Einschlüsse oder Phasengrenzen zur Matrix in höherfesten FKB äußerst unspezifisch. Mögliche Fehlerquellen können durch die Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie oder unzureichend quantifizierte Traps hervorgerufen werden. Insgesamt sind die Trapping-Effekte bis heute nicht ausreichend metallurgisch erforscht. In [191] ist das Diagramm für mikrolegierte kohlenstoffarme Baustähle abgebildet, worin die untere Kurve den schlechtesten Fall bzw. die obere Kurve den besten Fall des Wasserstofftransportes darstellt. Unter den entsprechenden Annahmen ist eine Durchführung von numerischen Analysen anhand des Streubands möglich.

Beanspruchung im Gitter

Die bisherigen Betrachtungen beinhalten die diffusionsverzögernden Effekte durch Wasserstofftraps. In der Literatur gegensätzlich diskutiert, existieren zusätzlich Bereiche im Metallgitter, die zu einer beschleunigten Diffusion des Wasserstoffs führen. Zusammengefasst wird dieses Phänomen als Enhancing bezeichnet. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf den Wasserstofftransport sowie neben dem Konzentrationsgradient auch auf den Spannungs- bzw. Verformungszustand des Werkstoffs. Eine Möglichkeit ist die Aufweitung des Metallgitters durch Spannungen und die Wasserstoffdiffusion folgt dem Spannungsgradienten. Deswegen lassen sich die Enhancing-Effekte atomistisch als ein Kraft- und Potentialfeld auffassen, wodurch der Gradient neben dem Konzentrationsgradienten bzw. durch Temperatur Platzwechselforgänge des Wasserstoffs anregt. Allgemein beeinflusst eine

Spannung durch Aufweitung des Gitters die Häufigkeit der Platzwechselfvorgänge als auch die Richtung der Wasserstoffatome durch einen Spannungsgradienten und ist somit analog dem Konzentrationsgradienten mit der entsprechenden treibenden Kraft [192]. Die Literatur belegt auch, dass Gitterbaufehler (Korngrenzen, innere Oberflächen von Einschlüssen und Versetzungen) die Mobilität des atomaren Wasserstoffs steigern [96]. In der Literatur existieren beispielsweise sehr unterschiedliche Erklärungsansätze zum beschleunigten Wasserstofftransport durch Versetzungen [96]. Die Basis einer plastischen Deformation besteht aus der Neubildung und dem Wandern bzw. Klettern von Versetzungen. Der atomare Wasserstoff kann in den Versetzungen als Cottrell-Wolken [111] analog anderer interstitiell gelöster Atome festgesetzt werden. Betrachtung finden hierbei in erster Linie die mobilen Versetzungen aufgrund der Beobachtungen der Wasserstoffakkumulation in plastifizierten Teilbereichen eines Werkstoffes. Die Untersuchungen von Tien et al. [193] verfolgen den Ansatz, dass angelagerte Wasserstoffatome an mobile Versetzungen als Cottrell-Wolken an Korngrenzen, Einschlüssen und Mikroporen abgestreift werden können. Dieser abgegebene Wasserstoff kann wiederum aus dem reversiblen Trap von einer Versetzung aufgenommen und weitertransportiert werden. Tien et al. [193] bezeichnen diese Wechselwirkung des Aufnehmens und Abgebens als „Dislocation Sweeping“. Die Randbedingung, unter der ein Abstreifen der Cottrell-Wolken nicht möglich ist bzw. der Wasserstoff nicht länger transportiert wird, ist eine kritische Geschwindigkeit bzw. Dehnrates. Oberhalb dieser sind die Enhancing-Effekte durch die Versetzungen im Metallgitter unwirksam.

Die Unterstützung einer lokalen Plastifizierung in Metallen durch Wasserstoff wurde basierend auf experimentellen Untersuchungen der Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP) ein Mechanismus von Sofronis et al. [121] formuliert. Die lokale Anregung der Versetzungstätigkeit durch Wasserstoff bei konstanter äußerer Spannung und einem bestimmten Temperatur- bzw. Dehnratesbereich führt zur Herabsetzung der Fließspannung bzw. zur lokalen Entfestigung (engl. softening) [123]. Grundsätzlich bleibt allerdings offen, ob diese Untersuchungen, welche an Eisen, Nickel Austenit durchgeführt wurden, auch auf heutige höherfeste FKB übertragbar sind. Die Zusammenhänge zwischen zum einen einer Erniedrigung der Fließgrenze/Streckgrenze und Reduzierung der Duktilität und zum anderen einer Erhöhung der Festigkeiten und Reduzierung der Duktilität sind nicht eindeutig geklärt. Auf der einen Seite existiert der softening-Effekt und auf der anderen Seite der hardening-Effekt. Überlagernd wird jedoch oft die Duktilität reduziert und der Werkstoff durch den Wasserstoff geschädigt. Abschließend sei angemerkt, dass die Untersuchungen von Xu et al. [123] an Reineisen einen softening Effekt belegen.

2.4.2.1 Quantifizierung der Aktivierungsenergie in höherfesten FKB über die Thermische Desorptionsanalyse

Die bis hier diskutierten Vorgänge bilden die Grundlage für die Thermische Desorptionsanalyse (TDA). Dabei wird durch Zuführung von Energie, speziell thermischer Energie, die Bindungsenergie des Wasserstoffs im Gefüge überwunden, und der freiwerdende Wasserstoff wird mit Hilfe eines Massenspektrometers erfasst. Ziel ist die kontinuierliche und kontrollierte Aufheizung der Proben und deren quantitative Erfassung der desorbierten Atome bzw. Moleküle. Die Aufzeichnung und Interpretation des Signals dieser Teilchen lässt auf die Anzahl bzw. Konzentration und auf die korrelierende Energie zum Freisetzen schließen. Dafür wird die desorbierte Teilchenrate pro Zeiteinheit über die Temperatur aufgetragen. Die Thermische Desorptionsanalyse ist geeignet, um das Effusionsverhalten von Werkstoffen unter thermischer Beanspruchung zu charakterisieren. Im Allgemeinen werden Desorptionsexperimente genutzt, um Aussagen über Adsorptionszustände, kinetische Ordnung, Bedeckungsgrad und Desorptionsenergien treffen zu können.

Bei der TDA wird eine Probe mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit erwärmt und parallel wird die desorbierende Wasserstoffkonzentration als Funktion der Desorptionstemperatur massenspektroskopisch bestimmt. Die mathematische Formulierung der Desorptionsanalyse erfolgt über die allgemeine kinetische Gleichung bzw. das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz während einer Desorption eines Stoffes C. Die Änderung der Konzentration eines Stoffes X über die Zeit wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C]^x \quad \text{Gl. 20}$$

Gemäß der Arrhenius-Beziehung ist die Reaktionskonstante k temperaturabhängig.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 21}$$

Die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor sind in diesem Fall abhängig von der Bedeckung. Infolgedessen wird die Standardreaktionskonstante k_0 durch den Frequenzfaktor ν und die Konzentration $[C]$ durch den Bedeckungsgrad Θ substituiert. Somit kann die Desorptionsrate in der von Polanyi und Wigner [194] postulierten Gleichung bestimmt werden.

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 22}$$

$$\text{mit } \phi = dT/dt; \quad -\phi \frac{d\Theta}{dT} = \nu_n \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 23}$$

Darin ist E_{des} die Aktivierungsenergie, ν der Frequenzfaktor, Θ der Bedeckungsgrad, n die Desorptionsordnung, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Allgemein werden die Temperatureffekte über die Aktivierungsenergie und die Bedeckungsabhängigkeit über die Ordnung erfasst [195, 196]. Die Parameter n (Reaktionsordnung), der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie werden über eine experimentelle Versuchreihe (TDA-Versuche) mit linearer Aufheizrate $\phi = dT/dt$ quantifiziert. Die möglichen Desorptionsmaxima bzw. das Maximum resultieren aus der Gleichung Gl. 23 nach dem Differenzieren der ersten Ableitung Gl. 22.

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_p^2} = \frac{\nu \nu_n}{\Phi} \Theta^{n-1} \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT_p}\right) \quad \text{Gl. 24}$$

Das ist eine Reaktion erster Ordnung ($n=1$), welche charakteristisch für eine Desorption unabhängiger Teilchen ist. Es handelt sich auch um eine direkte Desorption, deswegen wird n mit eins angenommen. Die Überprüfung der richtig gewählten Ordnung während der Analyse bzw. Auswertung ergibt bei der Darstellung über die lineare Regression eine Gerade.

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_p^2} = \frac{\nu}{\Phi} \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT_p}\right) \quad \text{Gl. 25}$$

Die Gl. 25 belegt die Unabhängigkeit der Temperatur des Desorptionsmaximums T_p (lokale Peak-Temperatur) von dem Bedeckungsgrad. Durch die Annahme, dass die Aktivierungsenergie in der Gl. 25 konstant ist, können die lokalen Peak-Temperaturen direkt aus den Messungen der Desorptionsspektren abgelesen werden. Die Gl. 25 wird logarithmiert bzw. umgeformt und es entsteht folgender Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\Phi}\right) = \frac{E_{\text{des}}}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{\nu R}\right) \quad \text{Gl. 26}$$

Gl. 26 ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_{des} aus der Steigung der Geraden, welche sich durch die Auftragung von $\ln(T_p^2/\Phi)$ gegen $1/T_p$ ergibt. Die TDA ist eine praktikable und zuverlässige Methode zur Charakterisierung der Aktivierungsenergien von Wasserstoff im Gefüge der höherfesten FKB.

Grundsätzlich bestimmen die Aktivierungsenergien der Wasserstofftraps in den Werkstoffen die Desorptionsrate bzw. das Profil, siehe Abbildung 33 (durchgezogene Linie). Die Abbildung 33 verdeutlicht den starken Signalanstieg des TDA-Signals mit dem Start der Temperaturrampe bei Raumtemperatur. Der unmittelbare Signalanstieg bzw. die Detektion des Wasserstoffs beim Start der Analyse belegt, dass bereits Wasserstoff aus der Probe effundiert. Ein Effekt ist, dass eine gewisse Menge Wasserstoff bereits vor dem Start der Analyse bzw. mit dem Start der Initialisierung der linearen Aufheizung durch Diffusion/Effusion verloren geht [197]. Daraufhin wurde eine Tieftemperatur TDA (engl. Low Temperature thermal desorption spectroscopy, LTDS) entwickelt, welche bereits bei 70 K mit der Aufheizung startet, siehe Abbildung 33 (gestrichelte Linie).

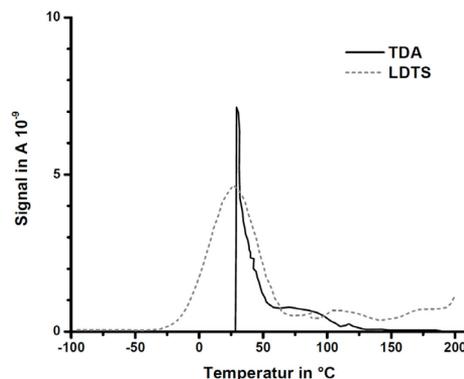


Abbildung 33: Vergleich der Signalverläufe TDA und LTDS von wasserstoffbeladenen kaltgewalzte Eisenproben nach [197-199]

Die Desorption des Wasserstoffs startet in einem Bereich geringerer Diffusionsfähigkeit. Die Tieftemperaturmethode zeigt einen moderateren Anstieg des Wasserstoffsignals mit zunehmender Temperatur, vgl. Abbildung 33. Unabhängig von der Methode spiegelt das resultierende Desorptionsspektrum das Trappingverhalten bzw. die aus dem Desorptionsspektrum abgeleiteten Aktivierungsenergien der vorliegenden Wasserstofftraps in den Proben wider.

Eine Herausforderung während einer thermischen Desorptionsanalyse ist die Erfassung der vorliegenden Proben temperatur für die Ermittlung der Aktivierungsenergien. In der Literatur, siehe Tabelle 3, existieren größtenteils keine Angaben, ob zur Temperaturbestimmung oder -überwachung eine reale Proben temperatur zugrunde liegt. Aus der Literatur in Tabelle 3 zur Bestimmung der Aktivierungsenergien geht hervor, dass überwiegend die von den Versuchsrichtungen vorgebene Temperatur als Proben temperatur interpretiert wird. Diese Annahme kann aufgrund thermophysikalischer Wechselwirkung zwischen Wärmeübergabe der Versuchseinrichtungen und Wärmeaufnahme in die Proben zu einem Fehler auf die Ergebnisqualität der Aktivierungsenergien führen.

Gefügeabhängige Wasserstofftraps

Die Tabelle 3 zeigt relevante Traps und ihre Aktivierungsenergien für höherfeste Feinkornbaustähle auf. Abweichende Einheiten aus der Literatur wurden auf $[\text{kJ}/\text{mol}]$ umgerechnet. Allgemein kann eine

Trennung zwischen dem diffusiblen, reversibel getrappten und dem residualen Wasserstoff anhand der Aktivierungsenergie vorgenommen werden.

Tabelle 3: Metallurgische Traps und ihre Aktivierungsenergien (bzw. Bindungsenergien)

Trap-Typ	Aktivierungsenergie E_{des} in kJ/mol	Literaturquelle
allgemeine Anlagerung an ein Legierungselement	26	[200]
Anlagerung an ein Wasserstoffatom	4,2	[138]
Anlagerung an ein Kohlenstoffatom	3,3	[138]
Anlagerung an ein Stickstoffatom	$\geq 12,5$	[138]
Anlagerung an ein Titanatom	26,1	[138]
Anlagerung an ein Titanatom	25,8	[181]
Anlagerung an ein Siliziumatom	> 20	[201]
Rekombination zu molekularem Wasserstoff in einer Makropore	$> 21,2$	[200]
Rekombination zu molekularem Wasserstoff	28,6	[138]
Leerstelle	42 - 46	[138]
Trapping an einer Versetzung	24	[200]
Trapping an Versetzungen	33,9	[202]
Trapping an Versetzungen	23,9	[181]
Spannungsfeld um eine Versetzung	0 - 20,2	[138]
Kern einer Schraubenversetzung	20 - 30	[138]
Kern einer gemischten Versetzung	58,6	[138]
Trapping an einer gemischten Versetzung	60	[201]
Anlagerung an eine Korngrenze	2,6 - 53,1	[200]
Korngrenzen	58,6	[138]
Micro-Voids an Einschlüssen	35 - 40	[203]
Micro-Voids	21,1	[37]
Eisenoxideinschlüsse	47,2	[204]
TiC-Phasengrenze	90 - 96	[200]
TiC-Phasengrenze	94,6	[138]
TiC-Phasengrenze	93,6	[181]
Fe ₃ C-Phasengrenze	≥ 84	[138]
AlN-Phasengrenze	65	[138]
Freie Oberflächen	70,7 – 95,6	[138]

Aus der in Tabelle 3 zugrundeliegenden Literatur geht hervor, dass zahlreiche Untersuchungen zur Aktivierungsenergie möglicher Wasserstofftraps auf zweiphasige Werkstoffe (Stähle) mit einem hohen Anteil von Austenit beruhen. Damit verbunden ist zum einen eine andere Charakteristik bezüglich vorhandener Wasserstofftraps und zum anderen eine höhere Wasserstofflöslichkeit (siehe

2.4). Daraus leitet sich die grundlegende Schwierigkeit der Bestimmung von Aktivierungsenergien, aufgrund niedriger Wasserstofflöslichkeit einphasiger Stähle, insbesondere höherfester Feinkornbaustähle, ab. Die Analyse des Desorptionsspektrum ist bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen deutlich erschwert. Die Literatur stellt oft das Verfahren in den Vordergrund. Die Grundlagen der Untersuchungen sind in der Regel technisch weniger relevante Werkstoffe, bspw. reines Eisen. Höherfeste FKB sind zum derzeitigen Kenntnisstand bezüglich des Wasserstoffbindungsverhaltens bzw. der Trappingcharakteristik nur unzureichend erforscht. Insbesondere existieren keine wissenschaftlich fundierten Aussagen zum Bindungsverhalten in der WEZ von thermomechanisch (M) gegenüber vergüteten (Q) FKB.

2.4.2.2 Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Dieser Abschnitt liefert einen Überblick zur analytischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen. In der Literatur werden zahlreiche Effekte bzw. Randbedingungen auf die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten diskutiert [117].

Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur

Eine weit verbreitete Methode zur Analyse des Diffusionsverhaltens bei Raumtemperatur eines Werkstoffes ist das standardisierte Verfahren der Permeation [205]. Die Entwicklung und Anwendung des heutigen Verfahrens der elektrochemischen Permeationsmessung geht auf Devanathan und Stachursky zurück [156]. Der Versuch besteht aus einer Doppelzelle getrennt durch eine Membran (Werkstoff). Der Versuch setzt sich prinzipiell aus einer Abfolge der Wasserstoffaufnahme an der flüssig/festen Phasengrenze, der Wasserstoffdiffusion durch den Werkstoff und der Wasserstoffeffusion zusammen. Die Desorption (Effusion) des Wasserstoffs erfolgt nach einer definierten Zeitverzögerung und wird elektrochemisch oxidiert. Dieser Oxidationsstrom wird detektiert und analytisch ausgewertet. In der Membran (Werkstoff) stellt sich ein lineares Konzentrationsgefälle unter der Bedingung eines konstanten Wasserstoffeintritts und -austritts ein [94]. Die Detektion des Oxidationsstroms führt zu einem zeitabhängigen Konzentrationsprofil aufgrund der eindimensionalen Wasserstoffbeladung in den Permeationsproben. Eine auf der Eintrittsseite vorliegende Wasserstoffkonzentration HD_{eff} (abhängig vom Elektrolyten) führt zu einer Wasserstoffaufnahme, womit unmittelbar unterhalb der Membranoberfläche eine Subsurfacekonzentration HD_{SS} entsteht. Unter den gegebenen Randbedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Wasserstoffangebot und Absorptionsvermögen ein, wodurch die HD_{SS} mit zunehmender Zeit einen Maximalwert annimmt [206]. Die Subsurfacekonzentration wird über den Quotienten aus der Permeabilität (Wasserstofffluss) und dem Diffusionskoeffizienten ermittelt. Nach Dresler et al. [207] lässt sich die Subsurfacekonzentration mit der maximalen Permeationsstromdichte ermitteln. Anhand der Daten lassen sich Rückschlüsse auf den effektiven Diffusionskoeffizienten, Wasserstofffluss und der Wasserstoffkonzentration ziehen. In der Literatur existieren verschiedene Analyseverfahren zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur, Tabelle 4. Zur Auswertung wird die, während der Permeation aufgezeichnete Stromstärkekurve oder die Stromdichtekurve, welche über den direkten Zusammenhang des Permeationsstromes mit der Permeationsfläche steht, herangezogen.

Tabelle 4: Übersicht der Berechnungsmethoden des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur

Berechnungsmethode	Diffusionskoeffizient	Bemerkungen	Literatur
time-lag	$D = \frac{d^2}{6 t_{lag}}$	t_{lag} -Zeit bei 63 % der maximalen Stromdichte	[205, 208]
time-lag modifiziert	$D = \frac{d^2}{6 (t_{lag} - t_s)}$	$t_{lag\ mod} = t_{lag} - t_s$ t_s -Zeit bis zur H-Detektion	[139, 209]
Wendepunkt	$D = \frac{0,04124 d^2}{0,2442 i_{max}} a$	$a = di/dt$ Steigung Permeationsstromdichtekurve	[207]
Durchbruchzeit	$D = \frac{d^2}{15,3 t_b}$	t_b -Zeit (break-through time)	[205]

Einflussfaktoren auf die Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur

Li et al. [210] untersuchte die Charakteristik der Wasserstoffaufnahme und -diffusion in einem kaltgewalzten Siliziumstahl mit Hilfe von Permeationsversuchen unter verschiedenen Beladestromdichten und Probendicken. Die Ergebnisse zeigen, dass die anodische Permeationsstromdichte (Detektion des Signals auf der Austrittsseite) mit steigendem kathodischen Beladestrom in den Permeationsproben zunahm. Die Autoren führen diesen Zusammenhang darauf zurück, dass höhere Ströme zur Entwicklung von mehr Wasserstoffatomen auf der Kathodenoberfläche (Eintrittsseite) führen, wodurch zum einen die Menge an diffusiblen Wasserstoff erhöht wird und zum anderen die Stromdichte an der Anode. Frappart et. al [211] belegen analog in einem mikrolegierten höherfesten FKB die Zunahme der maximalen Permeationsstromdichte mit steigender Stromdichte. Grundlegend wird geschlussfolgert, dass der stationäre Wasserstofffluss (Permeationsstromdichte) mit steigender Beladestromdichte zu- und die Durchbruchzeit abnimmt [210-212].

Frappart et al. [211] weisen in einem mikrolegierten höherfesten Stahl die Zunahme der maximalen Permeationsstromdichte mit steigender Stromdichte nach. Die Autoren äußern zudem, dass die Diffusionskinetik unter hohen Stromdichten beschleunigt wird. Die Verkürzung der Durchbruchzeit von Wasserstoffatomen nimmt mit steigender Beladestromdichte ab. Die Autoren in [210] geben an, dass mit einer niedrigen Beladestromdichte zunächst die Oxidschicht von der Oberfläche der Kathode entfernt wird. Mit steigender kathodischer Beladestromdichte wird die Zeit bis zur ersten Detektion des Wasserstoffsignals auf der Austrittsseite deutlich verkürzt und infolgedessen die Wasserstoffdiffusionsrate an der Kathode deutlich beschleunigt stattfindet.

Neben der Beladestromstärke besitzt die Dicke der Permeationsprobe zusätzlich einen wesentlichen Einfluss auf die Messergebnisse. Aus der Literatur [213] geht hervor, dass mit steigender Probendicke die maximale Permeationsstromdichte abgesenkt wird. Dieser Zusammenhang stellt eine Abhängigkeit der Permeation und Diffusionsparameter von der Probendicke dar. Addach et al. [213] führen die Abnahme des Steady-State-Bereichs mit zunehmender Probendicke auf ein Wasserstofftransportverhalten zurück, welches signifikant durch Trapping, bspw. durch Korngrenzen, bestimmt wird. Mit zunehmender Probendicke steigt der Effekt des Wasserstofftrappings immer deutlicher an. Die Autoren in [210] belegen, dass sich die anodische maximale Permeationsstromdichte (Steady-State) mit abnehmender Probendicke signifikant erhöht. Darüber hinaus wird die Durchbruchzeit des Wasserstoffs in den Proben mit sinkender Permeationsprobendicke verkürzt. Manolatos et al. [214] dokumentierten mit Hilfe von Permeationsexperimenten analog die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Probendicke und schlussfolgerten, dass diese Abhängigkeit auf Oberflächenphänomene zurückzuführen ist.

Darüber hinaus ist zu hinterfragen, ob die Wasserstofftransportprozesse in dünnen Stahlmembranen durch die Volumendiffusion oder durch eine Oberflächenreaktion während elektrochemischer Permeationsmessungen gesteuert werden [215]. Grundlegend liefen Permeationsproben, welche eine kritische Dicke überschreiten, zuverlässige Wasserstoffpermeationsdaten, weil der diffusionskontrollierte Mechanismus als der dominierende Prozess angenommen werden kann. Die Grenze zwischen einer dünnen und einer dicken Probe ist jedoch kein Standardwert, sondern wird viel mehr von den hydrierenden Medien, bspw. auf der Eintrittsseite, und dem Beladestrom, bestimmt. [205] weist darauf hin, dass auch die erforderliche Probendicke den Permeationsversuch beeinflussen kann. Aus der Literatur [216] geht hervor, dass die kritische Dicke für den dominierenden Diffusionsprozess in Abhängigkeit von den kathodischen Beladungsparametern sowie den Stahleigenschaften variieren kann. Park et al. [217] gehen von einer Probendicke von 1 mm aus, um zum einen die volumenkontrollierte Diffusion zu gewährleisten und zum anderen den Betrag der Oberflächenreaktion in der Diffusionskinetik ausschließen zu können. Die Autoren [217] stellten fest, dass sich die scheinbare Diffusionsfähigkeit (effektive Diffusionskoeffizient) mit Zunahme der Blechdicke erhöht, wenn die Probendicke unter 1 mm liegen. Wie bereits erwähnt kann die Wasserstoffdiffusionskinetik entweder durch Diffusion oder durch eine Oberflächenreaktion gesteuert werden, sodass sich bei stationärer Permeation die Permeationsrate ändert, obwohl die Diffusionskonstante unabhängig von der Probendicke ist [215]. Hervorgerufen wird dieser Zusammenhang durch eine Änderung der Bedeckung auf der kathodischen Beladeseite an der Permeationsprobe, bspw. durch Verunreinigungen oder die Bildung von Korrosionsprodukten.

Der Kenntnisstand belegt, dass die Bewertung der Wasserstoffpermeation durch Stahlmembranen ein wichtiger Bestandteil zur qualitativen Bewertung des Wasserstoffdiffusionsverhaltens darstellt. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand wirken zwei Faktoren signifikant auf die analytische Berechnung der Diffusionskoeffizienten, zum einen die Probendicke und zum anderen die Beladestromdichte

Diffusionskoeffizienten bei höherer Temperatur

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen hat sich die Methode über die Effusionskurven während der Warmauslagerung durch die Trägergasheißextraktion (TGHE) etabliert. Die Herleitung der Berechnungsmethoden von effektiven Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei erhöhten Temperaturen beruht größtenteils auf einer zylindrischen Probengeometrie. Diese Methoden basieren weitestgehend auf der analytischen Lösung der Diffusionsproblematik eines Zylinders mit endlicher Länge [218]. Voraussetzungen für die Berechnungsmethoden an zylindrischen Proben sind die Anwendbarkeit der Fick'schen Gesetze, ein kleiner Durchmesser im Vergleich zur Probenlänge und eine homogene Anfangskonzentration im Werkstoff. Darüber hinaus wird von einer isothermen Probertemperatur und einer äußeren wasserstofffreien Umgebung ausgegangen. Die Tabelle 5 liefert einen Überblick vereinfachter Berechnungsmethoden für die Diffusionskoeffizienten bei höherer Temperatur.

Tabelle 5: Übersicht der Berechnungsmethoden des effektiven Diffusionskoeffizienten bei höherer Temperatur

Berechnungsmethode	Diffusionskoeffizient	Bemerkungen	Literatur
I	$D_I = 0,064 \cdot \frac{r^2}{t_{0,5}}$	$t_{0,5}$ - Halbwertszeit der Effusionskurve	[206, 219]
II	$D_{II} = 0,120 \cdot \frac{r^2}{t_{0,5}}$	$t_{0,5}$ - Halbwertszeit der Effusionskurve	[220]
III	$D_{III} = 0,04437 \cdot \frac{r^2}{t_{0,5}}$	$t_{0,5}$ - Halbwertszeit der Effusionskurve	[221]

Der exponentielle Zusammenhang in der Lösung der Diffusionsgleichung liefert die Zeitkonstante der Halbwertszeit. Diese charakteristische Größe definiert den Zeitpunkt in den Effusionskurven, an dem die Hälfte der anfänglichen Wasserstoffmenge aus der Probe desorbiert ist. Ausgehend der zugrundeliegenden Berechnungsmethoden aus der Literatur ist ersichtlich, dass die abgeleiteten Berechnungsvorschriften in ihren Faktoren variieren. Im Abschnitt 4.6.2 zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten wird auf diesen Zusammenhang eingegangen.

2.4.3 Effusion

Unter Effusion wird die Abgabe des aufgenommenen Wasserstoffs über die freie Werkstoffoberfläche verstanden. Vergleichbar ist dieser Prozess mit dem Adsorptions- bzw. Absorptionsvorgang während der Aufnahme, in diesem Fall ist es die Umkehrung. Der absorbierte atomare Wasserstoff wird über den Prozess der Diffusion zur Metalloberfläche transportiert und desorbiert. Analog der Gleichung Gl. 7 wird dieser Vorgang als Desorption bezeichnet, worin der adsorbierte Wasserstoff (H_{ads}) durch den desorbierten (H_{des}) ersetzt wird. Zur Beschreibung der Wasserstoffreaktionen während der Effusion können ebenfalls die Ansätze nach Volmer-Heyrowsky-, Volmer-Tafel- oder simultan Volmer-Heyrowsky-Tafel herangezogen werden, siehe 2.4.1 [153, 154]. Die Wasserstoffabgabe an die Umgebung kann durch ähnliche Faktoren wie bei der Wasserstoffaufnahme beeinflusst werden. Jede Form der Grenzschicht, bspw. Oxid- oder Passivschichten und auch die Werkstoffoberfläche mit der angrenzenden Atmosphäre, stellt eine Effusionsbarriere dar. Eine Beschichtung der Werkstoffoberfläche mit dem Ziel des Korrosionsschutzes kann eine Grenzschicht mit hoher Effusionsbarriere darstellen. Eine mögliche negative Folge wäre eine Effusionsreduktion des Wasserstoffs in die Umgebung [222].

Der Wasserstofftransport, insbesondere die Zusammenhänge zum Trappingverhalten, sind die Grundlagen zur Beschreibung des Transportverhaltens als auch die Wirkung des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften und deren Degradation. Die Literatur stützt sich auf diese Zusammenhänge und beschreibt bzw. verifiziert die Vorgänge experimentell, mit dem Ziel einer Quantifizierung der metallphysikalischen Wirkung des Wasserstoffs. Es besteht ein Bedarf zur Klärung der Trappingcharakteristik, des Wasserstofftransports und der Degradation der mechanischen Eigenschaften höherfester FKB in qualitativer und quantitativer Form. Ein wichtiger Aspekt ist dabei, dass zahlreiche Untersuchungen das Phänomen der Wasserstoffversprödung oftmals isoliert vom vorliegenden Gefüge analysieren. Eine Übertragung auf wärmebeeinflusste Werkstoffe, bspw. beim Schweißen höherfester FKB, ist gar nicht oder nur deutlich eingeschränkt möglich. Insbesondere die

Phänomenologie zur Wirkung des atomaren Wasserstoffs in der WEZ von vergüteten gegenüber thermomechanisch hergestellten FKB ist unzureichend untersucht. Die Ergebnisse bieten eine Transfermöglichkeit in deren Entwicklung bezüglich des Legierungskonzepts und Herstellungsrouten.

2.5 Zusammenfassung zum Kenntnisstand

Die Gegenüberstellung zwischen einem vergüteten und thermomechanischen FKB belegt die unterschiedlichen Zielsetzungen in den einzelnen Prozessschritten. Diese Prozessrouten zur Einstellung des Gefüges bzw. der mech. Eigenschaften, insbesondere in der Gefügezusammensetzung und Ausscheidungscharakteristik, zeigen deutliche Unterschiede auf. Eine offene Frage ist die Wirkung des im Gefüge befindlichen Wasserstoffs bezüglich der Unterschiede im Legierungskonzept bzw. ihrer Herstellungsrouten.

Abgeleitet aus der Herstellung der Grundwerkstoffe ist die Übertragung eines Schweißarbeitsbereiches zwischen vergüteten und thermomechanischen FKB nicht unmittelbar anwendbar zur Erzielung notwendiger mechanischer Eigenschaften in der Schweißnaht bzw. explizit in der WEZ. Die unterschiedlichen Herstellungsrouten bzw. Legierungskonzepte lassen auf ein differentes Verhalten schließen. Über die $t_{8/5}$ - Zeit lassen sich direkte Rückschlüsse auf das Gefüge ziehen. Die Ausprägung der einzelnen Bereiche in der WEZ von nur wenigen Millimetern erschwert eine isolierte Betrachtung der einzelnen Zonen. Insbesondere die Bereiche der Grob- und Feinkornzone sind allgemein sehr gering. Zusammenfassend existiert keine vergleichende Darstellung der grundlegenden Wirkung unterschiedlicher Abkühlzeiten in der GK- bzw. FK-WEZ auf die mechanisch-technologischen Güterwerte in vergüteten bzw. thermomechanisch hergestellten höherfesten FKB, insbesondere in Überlagerung des Wasserstoffeinflusses. Die Analyse des Werkstoffverhaltens bei unterschiedlichen $t_{8/5}$ Zeiten unter Wirkung von Wasserstoff ist hinsichtlich einer sicheren schweißtechnischen Verarbeitung dieser Stähle grundlegend.

Die Morphologie des Gefüges höherfester FKB bestimmt maßgeblich das Wasserstofftransportverhalten. Insbesondere die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Fehlstellen des Gitters beider höherfester FKB spielt eine wesentliche Rolle für das Diffusionsverhalten im Gefüge. Ein wesentlicher Punkt ist die Charakterisierung der potentiellen Wasserstofftrapps sowohl im GWS als auch in der WEZ. Höherfeste FKB sind zum derzeitigen Kenntnisstand bezüglich des Wasserstoffbindungsverhaltens bzw. der Trappingcharakteristik nur unzureichend erforscht. Insbesondere existieren keine wissenschaftlich fundierten Aussagen zum Bindungsverhalten in der WEZ von thermomechanisch (M) gegenüber vergüteten (Q) FKB. Die Literatur zeigt insbesondere auf, dass zahlreiche Studien zur Analyse der Wasserstofftrapps und ihrer Aktivierungsenergien mit Hilfe der Desorptionsanalyse auf mehrphasigen Stählen höherer Löslichkeit beruhen. Eine Schwierigkeit stellt die Bestimmung von Aktivierungsenergien einphasiger Stähle mit niedriger Wasserstofflöslichkeit dar. Ein Aspekt ist, dass zahlreiche Untersuchungen das Phänomen der Wasserstoffversprödung oftmals isoliert vom vorliegenden Gefüge analysieren. Eine Übertragung auf wärmebeeinflusste Werkstoffe (WEZ) ist nur schwer oder gänzlich nicht möglich. Hervorzuheben ist, dass die Phänomenologie zur Wirkung des atomaren Wasserstoffs in der WEZ von vergüteten gegenüber thermomechanisch hergestellten FKB unzureichend untersucht ist.

3 Aufgabenstellung

Ausgehend von den Ausführungen zum Kenntnisstand und Literaturlauswertungen werden folgenden Arbeitsschwerpunkte festgelegt. Die übergeordnete Intention dieser Arbeit ist die Klärung der Degradation der mechanischen Eigenschaften in höherfesten Feinkornbaustählen im vergüteten und thermomechanischen Lieferzustand. Dazu bedarf es noch die Untersuchung des Wasserstofftransport- bzw. bindungsverhalten.

Die Abbildung 34 fasst die Arbeitsschwerpunkte zu den Themen Degradation der mechanischen Eigenschaften, Wasserstoffdiffusion und des -bindungsverhaltens (Trappingcharakteristik) in den GWS und in der WEZ eines vergütet bzw. thermomechanisch hergestellten FKB zusammen.

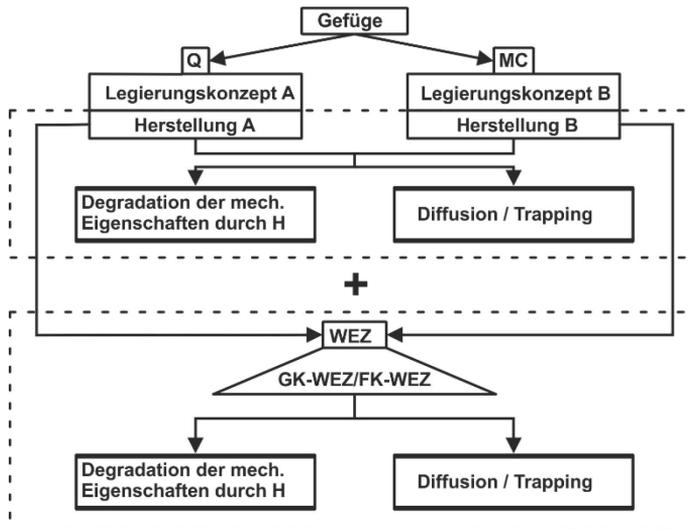


Abbildung 34: Arbeitsschema zur Klärung der Sensibilität gegenüber einer wasserstoffbedingten Eigenschaftsdegradation in höherfesten FKB im vergüteten (Q) bzw. thermomechanischen (M) Lieferzustand

Im ersten Abschnitt werden Untersuchungen zur Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff in höherfesten FKB in Abhängigkeit des Legierungskonzeptes und Herstellung vorgenommen. Dieser Arbeitsschritt umfasst die Analyse der Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch den aufgenommenen Wasserstoff im GWS. Die Ergebnisse zur Interaktion aus einer Wasserstoffkonzentration, einer vorliegenden Mikrostruktur und einer mechanischen Beanspruchung charakterisieren grundlegend die Vorgänge einer Werkstoffschädigung im Werkstoff.

Aufbauend zu den Untersuchungen in den GWS umfasst der nächste Arbeitsschritt die Analyse der WEZ, worin wesentliche metallurgische Veränderungen des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Daher ist ein wesentliches Element in dieser Arbeit die Einstellung eines WEZ Gefüges. Das Ziel ist die Ausprägung eines ausreichenden Volumens mit einem methodischen Ansatz, wodurch eine sehr gute Übertragbarkeit bzw. Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden kann. Die Erzeugung entsprechender wärmebeeinflusster Gefüge erfolgt durch eine thermische Simulation anhand charakteristischer Schweißwärmezyklen. Mit Hilfe einer

geschlossenen Prüfkette wird die Sensibilität einer wasserstoffbedingten Eigenschaftsdegradation in vergütet bzw. thermomechanisch hergestellten höherfesten FKB charakterisiert.

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand ist die Ermittlung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten sowohl in den GWS als auch in der WEZ. Dieser Arbeitspunkt umfasst die Untersuchung der Einflüsse auf die experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auf Basis einer Trägergasheiextraktionsanlage.

Durch die Charakterisierung des Wasserstoffbindungsverhaltens sollen die metallurgischen Aspekte zu den möglichen Wasserstofftraps und -löslichkeiten erarbeitet werden. Mit Hilfe elektrochemischer Beladungsversuche sollen die verschiedenen Wasserstofffallen unterschiedlicher Bindungsenergien der Werkstoffe identifiziert werden. Ein wesentlicher Aspekt ist der Einfluss experimenteller Randbedingungen auf die Resultate. Neben den GWS ist zum einen eine geeignete WEZ-Mikrostruktur durch eine thermische Simulation einzustellen und zum anderen die Bindungsenergie zu bestimmen.

4 Experimentelles

Die notwendigen experimentellen Prozessschritte zur Analyse des Wasserstoffs auf die Degradation der mechanischen Eigenschaften, das Diffusionsverhalten und auf das Bindungsverhalten sind im Folgenden sowohl für den Grundwerkstoff als auch für die Wärmeeinflusszone beschrieben.

4.1 Werkstoffe

Für die experimentellen Analysen des Einflusses von Wasserstoff auf eine Werkstoffschädigung eines vergüteten bzw. thermomechanisch hergestellten höherfesten FKB wurde zum einen der S690QL nach [10] und zum anderen der S700MC nach [223] herangezogen. Die chemischen Zusammensetzungen der Grundwerkstoffe sind in der Tabelle 6 dargestellt. Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung erfolgte mit einem Funkenemissionsspektrometer (FES). Die Tabelle 6 zeigt ebenfalls die Anforderungen gemäß den entsprechenden Normen. Signifikante Unterschiede in den beiden Werkstoffen liegen im Kohlenstoffgehalt und in den Mikrolegierungselementen, bspw. Ti, Nb und V, vor (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung gemäß Norm und gemessen

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	V	B	Cu	N	Al
Chemische Zusammensetzung; Maximalwerte bzw. Al Minimum, Rest Fe, gemäß Norm												
<i>S690QL nach DIN EN 10025-6:2011</i>												
0,20	0,80	1,70	1,50	0,70	2,00	0,06	0,05	0,12	0,005	0,5		0,015
<i>S700MC nach DIN EN10149-2:2011</i>												
0,12	0,60	2,10	-	0,50	-	0,09	0,22	0,20	0,005	-		0,015
Chemische Zusammensetzung, gemessen in Gew.-% mit FES, Rest Fe												
S690QL												
0,14	0,31	1,15	0,3	0,17	0,06	0,005	0,01	0,01	0,0009	0,01	0,0064	0,038
S700MC												
0,07	0,02	1,95	0,03	0,01	0,02	0,049	0,14	0,006	0,0001	0,02	0,006	0,051

Der Kohlenstoffgehalt des S700MC liegt im Vergleich zum S690QL um Faktor zwei niedriger. Der S700MC einen deutlich höherer Ti-Gehalt auf, vgl. Tabelle 6. Deutliche Unterschiede im Legierungskonzept liegen im Nb- bzw. V-Gehalt vor. Die gemessenen chemischen Zusammensetzungen beider Werkstoffe sind innerhalb der Vorgaben der zugrundeliegenden Normen, siehe Tabelle 6.

In Schweißversuchen wurden mechanischen Eigenschaften der beiden Grundwerkstoffe überprüft [224]. Mithilfe der Durchstrahlungsprüfung wurden die Schweißproben auf Risse untersucht. In den geschweißten Proben wurden alle geforderten Werte hinsichtlich der Festigkeit und Kerbschlagarbeit gemäß normativer Mindestanforderungen nach DIN EN 10025-6 bzw. DIN EN 10149 erreicht [224]. In der Tabelle 7 sind die erreichten mechanisch-technologischen Eigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der Grundwerkstoffe gemäß Norm und gemessen quer zur Walzrichtung [224]

	R_{eH} bzw. $R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	A_{gt} [%]	a_v bei -40 °C [J/cm ²]
<i>Anforderung nach DIN EN 10025-6:2011/ DIN EN10149-2:2011[10, 223]</i>					
S690QL	min. 690	min. 770	min. 15	-	min. 27
S700MC	min. 700	min. 750	12	-	min. 27
<i>Prüfung mechanisch-technologischer Gütewerte nach Verfahren B der DIN EN ISO 6892-1:2009[225]</i>					
S690QL	760	820	29	6,2	143
S700MC	718	760	20	11,3	122

4.2 Zugversuch

Bereits während der Werkstoffentwicklung sind die Kennwerte des Zugversuchs unersetzlich. Die Optimierung des Legierungskonzepts und Herstellung erfolgen durch das stetige Einfließen der Ergebnisse aus Zugversuchen. Eine Vielzahl von schweißtechnischen Konstruktionen (Stahlbauten) werden überwiegend statisch bzw. quasistatisch belastet [226, 227]. Infolgedessen wird während der Bemessung bzw. Auslegung einer Konstruktion auf Werkstoffkennwerte aus dem Zugversuch zurückgegriffen. Die notwendigen Grunddaten für eine Dimensionierung sind deshalb aus Zugversuchen zu entnehmen. Demzufolge stellt der Zugversuch eine Messmethode dar, woraus sich Werkstoffkennwerte bzw. eine Beurteilung des Werkstoffverhaltens unter Einfluss von Wasserstoff, insbesondere gefügeabhängig, ableiten lassen.

In dieser Arbeit wurden für die Ermittlung der Festigkeits- bzw. Dehnungskennwerte Rundzugproben mit einem Durchmesser von 3 mm, welche mit einem kurzen Proportionalstab ausgelegt sind, verwendet, siehe Abbildung 35.

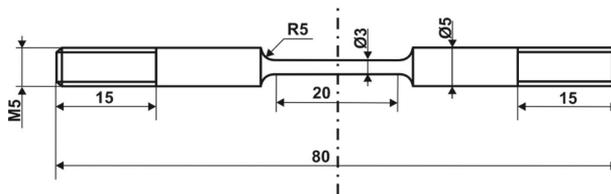


Abbildung 35: Skizze der Zugprobe in Anlehnung an DIN 50125 [228]

Diese Zugprobengeometrie besitzt ein optimales Verhältnis zwischen dem Probenvolumen und der Oberfläche. In Hinblick auf die Parameter für die notwendige elektrochemische Wasserstoffbeladung im Abschnitt 4.4, hat sich diese Geometrie als optimal herausgestellt.

Die Probenanzahl setzte sich aus dem Gefüge GWS, grobkörnige- und feinkörnige WEZ zusammen. Zur Untersuchung des Einflusses der Wärmeführung in der WEZ auf die Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff wurden die Proben im empfohlenen Schweißarbeitsbereich mit unterschiedlichen $t_{8/5}$ -Abkühlzeiten heruntergekühlt, siehe 4.3. Sämtliche Zugversuche wurden mit einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die Abbildung 36 zeigt die Prozesskette für die Prüfung von wasserstoffbeladenen Zugproben.

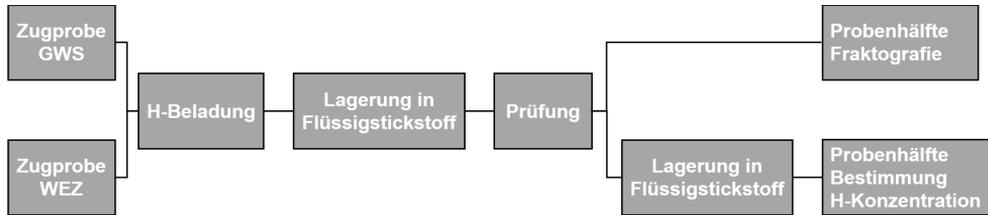


Abbildung 36: Prozesskette der Zugversuche mit wasserstoffbeladenen Proben

Mit Hilfe dieser aufeinander aufbauenden Schritte ist eine kombinierte Analyse bezüglich der wechselwirkenden Faktoren auf eine wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung abbildbar. In dem Prozessschritt der Prüfung in der Abbildung 36 wurde die Charakterisierung der Degradation der mechanischen Eigenschaften vorgenommen. Darüber hinaus wurde entlang der Prozesskette zum einen das Gefüge analysiert und zum anderen wurde die korrelierende Wasserstoffkonzentration bestimmt. Die Wirkung des eingelagerten Wasserstoffs auf das mechanische Antwortverhalten des Werkstoffs wird auf Basis des Zugversuchs mit dieser Prozesskette analysiert. Dieser methodische Untersuchungsansatz erlaubt eine hohe Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Werkstoffklassen.

4.3 Herstellung des schweißsimulierten Gefüges

Die unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Zyklen während der schweißtechnischen Fertigung verschieben bzw. heben die metallurgischen Mechanismen zur Einstellung der mechanisch-technologischen Eigenschaften im GWS der höherfesten FKB auf. Die schweißbedingte Gefügestruktur in der GK- bzw. FK-WEZ resultiert aus unterschiedlichen Temperatur-Zeit Regimen. Die Temperaturfelder sind inhomogen und stationär. Typischerweise ist ein Schweißprozess durch eine schnelle Erwärmung bzw. starken Temperaturanstieg auf eine Spitztemperatur geprägt. Es folgt eine kurze Verweildauer bei verschiedenen Spitztemperaturen und im Anschluss findet eine schnelle Abkühlung, aufgrund der guten Wärmeleitung metallischer Werkstoffe, statt. Daraus leiten sich für die einzelnen Zonen wärmebeeinflusster Nahtbereiche unterschiedliche Temperatur-Zeit-Verläufe ab. Die Ausprägung der auftretenden WEZ ist signifikant abhängig vom Schweißprozess und dessen Parametern. Die Entnahme geeigneter Proben zur Charakterisierung der mechanisch-technologischen Gütewerte aus der WEZ ist direkt nicht umsetzbar, weil kein ausreichendes wärmebeeinflusstes Materialvolumen durch einen Lichtbogenprozess generiert werden kann. Die Erzeugung geeigneter Werkstoffvolumina einer WEZ ist durch die Übertragung schweißähnlicher Temperatur-Zeit-Zyklen auf GWS mit Hilfe geeigneter thermophysikalischer Prozesse realisierbar. Die folgenden Abschnitte erläutern zwei Methoden zur Einstellung von schweißtypischen WEZ. Zum Einsatz kamen zwei physikalische Prinzipien, nämlich die induktive bzw. konduktive Erwärmung.

4.3.1 Abschreck- und Umformdilatometer

Diese Methode bedient sich physikalisch der Induktion bzw. induktiven Erwärmung. Das eingesetzte Dilatometer besitzt eine wassergekühlte Induktionsspule aus Kupfer, Abbildung 37. Die Proben werden über die Schubstangen im Inneren der Induktionsspule positioniert und unter einer Atmosphäre von 10^{-3} bis 10^{-4} bar wärmebehandelt.

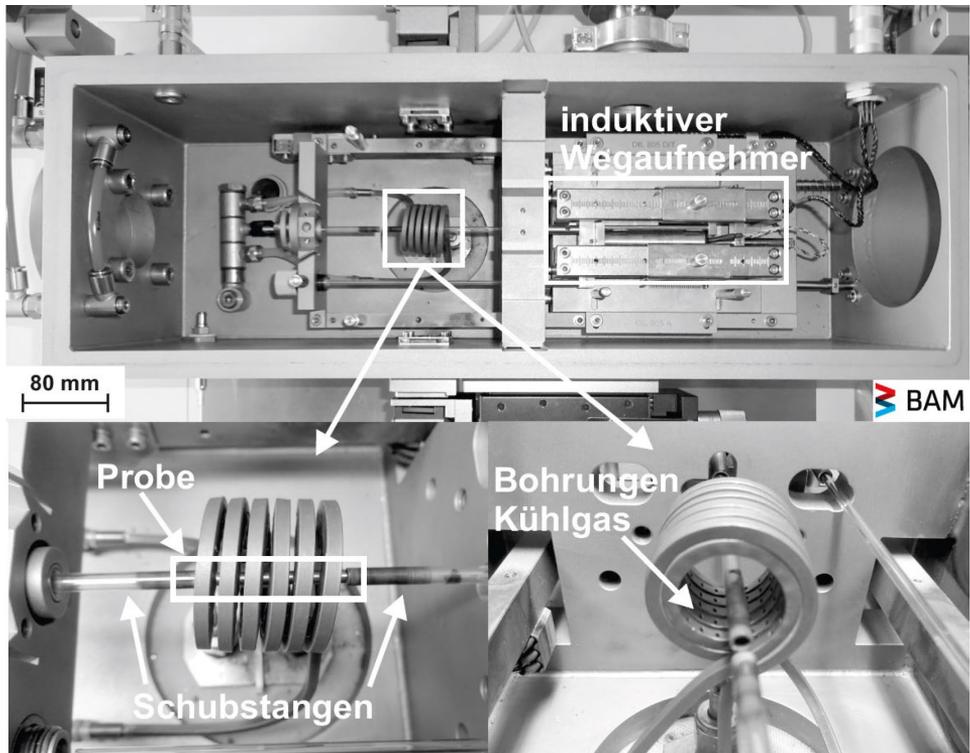


Abbildung 37: Abschreck- und Umformdilatometer DII 805 A/D/T (BÄHR/TA Instruments)

In der Tabelle 8 sind die Leistungsmerkmale und die zugrundeliegenden Parameter für die Versuche am Dilatometer zusammengefasst.

Tabelle 8: Kenndaten und Parameter des Abschreck- und Umformdilatometer Dil 805 A/D/T

Wirkprinzip	induktiv
Temperaturbereich	20 °C – 1500 °C
Temp.- bzw. Längenauflösung	0,05 °C bzw. 50 nm
max. Kühl- bzw. Heizrate	4000 K/s bzw. 2500 K/s
Abkühlgase	Argon und Helium (niedrigere Abkühlzeiten)
Regelung Temperatur-Zeit-Kurven	aufgepunktetes Thermoelement Typ S
Temperaturüberwachung	zusätzliche Thermoelemente auf der Probe

Für die Untersuchungen in GK- und FK-WEZ wurden die in Abbildung 38 dargestellten Temperatur-Zeit-Kurven verwendet. Die Kurven sind gekennzeichnet durch einen zügigen Aufheizvorgang (ca. 200 K/s) auf die jeweilige typische Spitzentemperatur von 1350 °C (GK-WEZ) bzw. 1100 °C (FK-WEZ). Dem Aufheizvorgang folgt eine kurze Verweildauer bei der Spitzentemperatur von 2s und eine abschließende Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Abkühlkurve ist durch den Parameter $t_{8/5}$ -Zeit definiert. Es wurden zum einen 8s und zum anderen 15s verwendet. In der Abbildung 38 sind die Kurven der Ist- und Soll-Temperatur dargestellt.

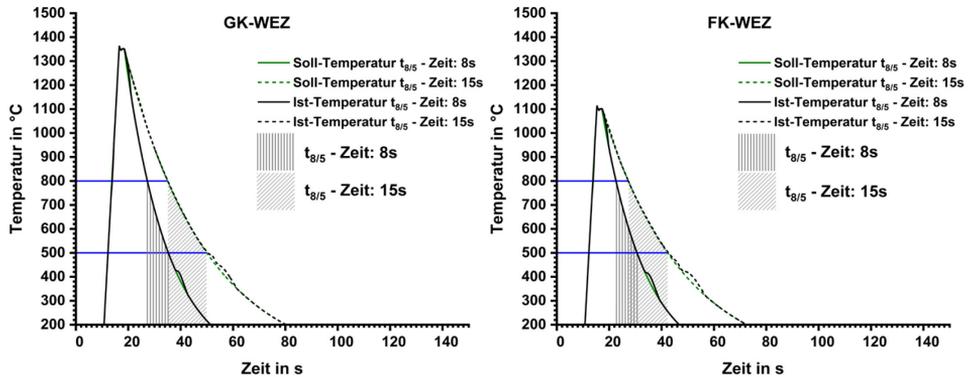


Abbildung 38: Verwendete Temperatur-Zeit-Kurven für GK- und FK-WEZ mit unterschiedlichen Abkühlzeiten von 800 °C auf 500 °C für Schweißnahtgefügesimulation im Abschreckdilatometer

Intern wird die Ist-Größe (Ist-Temperatur) durch das Thermoelement aufgenommen und entsprechend weitergeleitet. Das Dilatometer vergleicht die eingehende Größe (Ist-Temperatur) mit der hinterlegten vorgegebenen Soll-Temperatur und passt den Abkühlvorgang an, bspw. im Fall einer Phasenumwandlung (Abbildung 38). Die Überwachung eines homogenen Gefüges über die gesamte Probenlänge erfolgte durch die Aufzeichnung von Temperatur-Zeit-Kurven mit Hilfe zwei zusätzlicher Thermoelemente jeweils am Probenende. In diesem Zusammenhang wurde kein Temperaturgradient über die Probenlänge detektiert. Härtmessungen in Probenlängsrichtungen ergaben keine Unterschiede im Härteniveau. Analog zum Prüfbereich der zugrundeliegenden Zugproben, vgl. Abbildung 35, wurden Proben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 25 mm homogen wärmebehandelt. Der Probendurchmesser ist die signifikante geometrische Größe für eine zuverlässige Übertragbarkeit der Ergebnisse, bspw. zwischen den Zugproben und Proben für die Diffusionskoeffizienten, siehe 4.6 bzw. 4.7.

4.3.2 Anlage zur Simulation eines Schweißnahtgefüges

Die notwendige Simulation eines ausreichend großen Volumens einer GK- bzw. FK-WEZ mit vergleichbaren Temperatur-Zeit-Regimes des Dilatometers (Abbildung 38) für Zugproben wurde mit einer an der BAM entwickelten Anlage durchgeführt, Abbildung 39. Das Ziel der Entwicklung war die Simulation eines realen Schweißnahtgefüges mit ausreichendem Probenvolumen auf Basis des konduktiven Wirkprinzips. Diese Konduktionsanlage zeichnet sich durch eine hohe Variabilität hinsichtlich der Probengeometrie und eine Steuerung bzw. Regelung der notwendigen Parameter analog zum Dilatometer ab. Zwei in der Anlage installierte Pyrometer (Tabelle 9) sichern für eine gute Prozessstabilität den Aufheizvorgang, Halteprozess und Abkühlvorgang ab. Diese gezielte Einstellbarkeit, bspw. die Aufheizrate, die Haltezeit und die Vorgabe der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit gewährleisten eine sehr gute Übertragbarkeit auf eine reale Schweißnaht und eine hohe Reproduzierbarkeit. Die Simulation in der Konduktionsanlage findet unter normaler Atmosphäre statt. Aufgrund des atmosphärischen Einflusses während des Prozesses wurden zunächst Rohlinge mit einem Durchmesser von 4 mm im Prüfbereich bzw. 8 mm im Klemmbereich verwendet. In der Abbildung 39 ist die Positionierung der Zugrohlinge in der Klemmvorrichtung dargestellt.

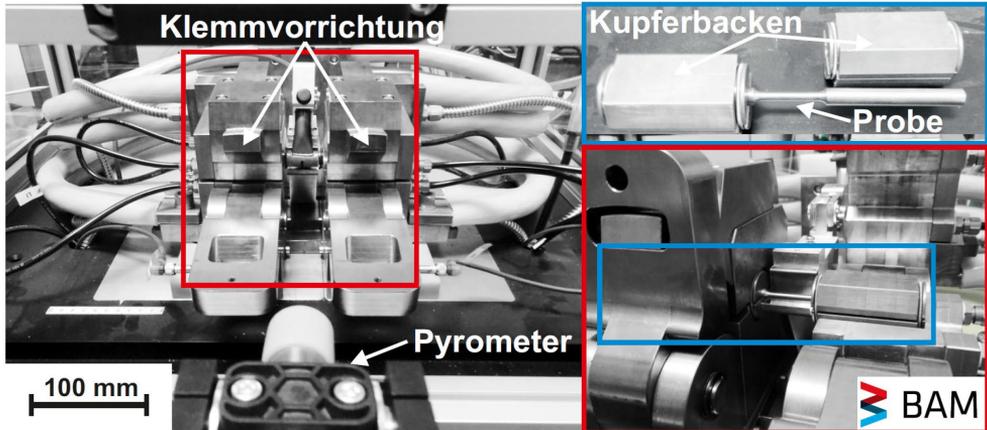


Abbildung 39: Aufbau der Konduktionsanlage zur Simulation eines Schweißnahtgefüges in Zugproben, BAM

Tabelle 9: Kenndaten und Parameter der Wärmebehandlungsanlage der BAM

Wirkprinzip	konduktiv
Stromstärke	max. 20 kA (Gleichstrom)
Anpress-/Klemmkraft	max. 14 kN
Abkühlgase	Argon und Helium (niedrigere Abkühlzeiten)
Regelung Temperatur-Zeit-Kurven	Pyrometer IMPAC IGA 6/23 (150 °C - 1800 °C) Quotientenpyrometer IMPAC IGAR 12-LO (350 °C – 1300 °C)
Probendimension/Anlagengröße	∅ 20 mm x 150 mm/1 m x 2 m x 1,5 m

Mit dem Ziel der Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden die Rohlinge nach der Wärmebehandlung zur Zugprobe mit identischer Endgeometrie, wie in Abbildung 35, gefertigt. Diese Anlage bietet somit eine direkte Aufheizung über den kompletten Querschnitt und ist unabhängig von außen bspw. durch Konvektion oder Wärmestrahlung.

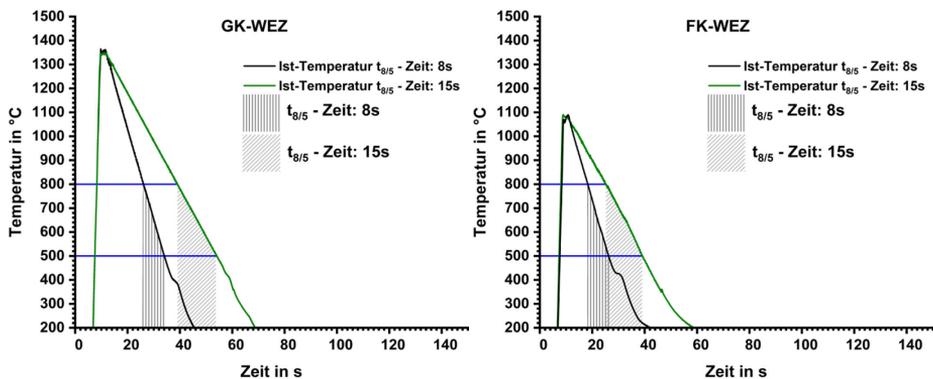


Abbildung 40: Verwendete Temperatur-Zeit-Kurven für GK- und FK-WEZ mit unterschiedlichen Abkühlzeiten von 800 °C auf 500 °C für Schweißnahtgefügesimulation in der Konduktionsanlage

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.2 wurden die Proben entsprechend mit den in der Abbildung 40 dargestellten Zeit-Temperatur-Kurven wärmebehandelt und metallografisch analysiert. Durch die Auswertung der metallografischen Schliffe und Härteverläufe konnte ein homogener wärmebehandelter Bereich über 20 mm realisiert werden, übertragbar zur Zugprobe in Abbildung 35. Analog zur Simulation des Schweißnahtgefüges mit Hilfe des Abschreckdilatometers in 4.3.1 wurden identische Parameter zugrunde gelegt, Abbildung 40. Die Proben wurden analog auf 1350 °C (GK-WEZ) bzw. 1100 °C (FK-WEZ) erwärmt, dann für 2s bei entsprechender Spitzentemperatur gehalten und anschließend unter der Vorgabe der $t_{8/5}$ -Zeit (8s bzw. 15s) abgekühlt. Für den Abkühlprozess wurde Helium aufgrund des höheren Abkühlvermögens verwendet.

4.3.3 Übertragbarkeit und Vergleich

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse wird über die Kopplung der Untersuchungsmethoden, bspw. die Herstellung eines Schweißnahtgefüges, gewährleistet. Ein weiterer Faktor ist die analoge Probengeometrie in den einzelnen experimentellen Schritten. Die Abbildung 41 verdeutlicht den Zusammenhang einer gekoppelten Herangehensweise bzw. Betrachtung der einzelnen Untersuchungsschritte.

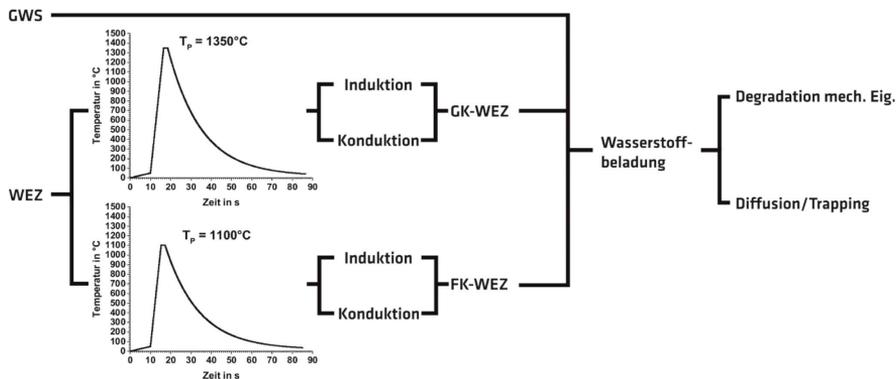


Abbildung 41: Methodische Herangehensweise zur Übertragbarkeit der Untersuchungen

Anhand der Übertragbarkeit der Temperatur-Zeit-Zyklen zwischen dem Abschreckdilatometer und der Konduktionsanlage bietet diese methodische Herangehensweise eine sehr gute Vergleichbarkeit, siehe 4.3.

4.4 Wasserstoffbeladung

Die Aufnahme des Wasserstoffs in den Proben erfolgte ausschließlich über die elektrochemische Beladung. Zum Einsatz kam eine galvanostatische Schaltung mit einem konstant angelegten Strom bzw. einer Stromdichte, weil die galvanostatische Beladungsmethode eine stabile und zuverlässige Wasserstoffbeladung garantiert. Es wurde eine wässrige Lösung, bestehend aus 0,1 M Schwefelsäure (H_2SO_4) und 0,05 M Natriumarsenit (NaAsO_2), verwendet. Die kathodische Wasserstoffabscheidung generiert durch die Säure an der Probenoberfläche den atomaren Wasserstoff, welcher adsorbiert wird und im Anschluss durch die Probe absorbiert, siehe 2.4.1, werden kann. Dieser stetige Prozess aus Adsorption und Absorption ist durch eine Rekombination des atomaren Wasserstoffs während der Adsorptionsphase teilweise eingeschränkt. Dadurch reduziert sich der Anteil des absorbierten

Wasserstoffs. Ein gezieltes Unterdrücken der Rekombination wird durch die Zugabe von Natriumarsenit erzielt. Die Abbildung 42 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau für die elektrochemische Wasserstoffbeladung. Die Probe dient während der Beladung als Arbeitselektrode (Kathode) und ist demnach negativ gepolt. Demgegenüber wird eine Platinelektrode des Typs Pt 1800 als positiv gepolte Gegenelektrode (Anode) verwendet.

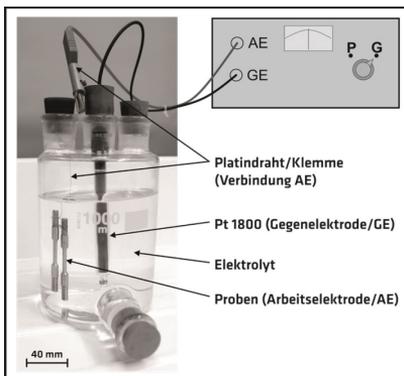


Abbildung 42: Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Wasserstoffbeladung

Während der kathodischen Beladung wird ein definierter Wert für die Pt-Elektrode eingestellt, welcher den Transport von Wasserstoffionen zwischen dem wässrigen Elektrolyten und der Probenoberfläche bestimmt. Für die Beladung wurden entsprechende Stromdichten in mA/cm^2 zugrunde gelegt. Es wurden Galvanostaten der Firma Bank Elektronik des Typs TG 97 verwendet. Eine Annahme ist, dass die Wasserstoffkonzentration in den verschiedenen Proben gleichmäßig verteilt ist. Zur Sicherstellung dieses Sachverhalts bzw. einer guten Sättigung wurden die Proben mit definierten Parametersätzen, bestehend aus Stromdichte und Zeit, beladen, siehe Tabelle 10.

Tabelle 10: Beladeparameter für Diffusionskoeffizienten, Wasserstoffbindungsenergien und Zugproben, Parametersatz I, III, IV und V für Zugproben; II und III für Diffusionskoeffizienten/Bindungsenergien

Parameter	I	II	III	IV	V
Stromdichte in mA/cm^2	5	10	20	40	80
Zeit in h	2	24, 72	24, 48, 72	48	48

Der Zustand einer gesättigten Wasserstoffkonzentration wurde dann erreicht, wenn eine weitere Erhöhung der Beladeweit nicht zu einem weiteren Anstieg der Konzentration führte. Hierbei stellte sich die Stromdichte als dominierender Faktor auf die Wasserstoffkonzentration raus [229]. Die galvanostatische Methode bietet im Vergleich zur potentiostatischen bzw. zur reinen chemischen Beladung die optimalsten Randbedingungen für eine geeignete Wasserstoffbeladung höherfester FKB [230].

4.5 Wasserstoffbestimmung mittels Trägergasheißextraktion

Die Wasserstoffmessungen wurden mit einem Bruker Galileo G8 durchgeführt. Dieses Gerät kombiniert die Probenerwärmung über einen Infrarotofen entweder mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder einem Massenspektrometer (MS). Als inertes Trägergas

kam Stickstoff mit einer Reinheit von 5.0 zur Anwendung. Der Wasserstoff effundiert während der Erwärmung aus der Probe in den Gasfluss des Trägergases. Dieses wird kontinuierlich über eine Detektoreinheit im Fall des WLD geleitet, wodurch sich die Wärmeleitfähigkeit ändert. Die vorangegangene Kalibration mit bekannten einzelnen Wasserstoffvolumina erzeugt eine Kalibrationsgerade, wodurch eine Zuordnung des Messsignals zum Wasserstoffvolumen über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C möglich ist. Die Analyse der einzelnen Gasvolumina erzeugen einen gemittelten Kalibrationsfaktor. Die Konzentration resultiert aus der Verknüpfung aus der Intensität des Signals mit dem Kalibrationsfaktor K gemäß folgender Gleichung:

$$\text{Konzentration} = \frac{\text{Intensität}}{K} \quad \text{Gl. 27}$$

In Verbindung mit einer Probenmasse erfolgt die Angabe der Wasserstoffkonzentration in ppm oder ml/100 g Fe. Die Auflösung des Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) liegt bei 0,01 µg/g in einem Messbereich von 0,05 bis 1000 µg/g. Darüber hinaus wurde der Infrarotofens mit dem Massenspektrometer gekoppelt, wodurch der Nachweis bis in den ppb-Bereich möglich ist. Die Nachweisgrenze liegt bei 50 bis 100 ppb auf 1 g und verbessert diese um 2-3 Größenordnungen im Vergleich zum WLD. Es wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer ESD100 von IPI InProcess Instruments eingesetzt. Mit Hilfe des ermittelten Kalibrationsfaktors wird durch die Verknüpfung des gemessenen Signalintegralwerts und der Probenmasse die Wasserstoffkonzentration mit folgender Gleichung ermittelt.

$$\text{Konzentration} = \frac{\text{Integralwert}}{\text{Kalibrationsfaktor} \cdot \text{Probenmasse}} \quad \text{Gl. 28}$$

Das MS-Signal ist ein Ionenstrom als Funktion der Zeit. Die Konzentration wird in diesem Zusammenhang in ppm angegeben bzw. über eine Umrechnung in ml/100 g Fe.

4.6 Bestimmung Diffusionskoeffizienten

4.6.1 Permeationsaufbau und Durchführung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Permeationsversuche zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur basieren auf das Verfahren nach Devanathan und Stachursky [156]. Der prinzipielle Aufbau besteht aus zwei elektrochemischen Zellen, siehe Abbildung 43. Die Verbindung dieser beiden Zellen stellt die Membran, in diesem Fall die zu untersuchende Probe, dar. Die Permeationsproben mit den Abmaßen [mm]: 30 x 20 (30) x 0,1 (0,25, 0,5 und 0,75) wurden im Vorfeld auf vergleichbare Oberflächenrauheit präpariert und anschließend im Ultraschallbad gereinigt [231]. Die Positionierung der Probe zwischen den beiden Einzelzellen ist in der Abbildung 43 exemplarisch dargestellt. Die effektive Wasserstoffdurchtrittsfläche setzt sich aus dem Wirkdurchmesser von 16 mm zusammen. Die Zelle auf der Austrittsseite (anodische Seite) wurde mit einer wässrigen Lösung aus 0,1 M NaOH befüllt, damit die Hydroxidgruppen der Natronlauge den austretenden Wasserstoff vollständig oxidieren. Eine wichtiger Prozessschritt ist das Polarisieren der Austrittsseite mit einem Potential von +200 mV gegen eine Bezugsselektrode (gesättigte Kalomelektrode), weil anderenfalls die atomare Wasserstoffadsorption an der anodischen Seite signifikant ansteigt, siehe Abbildung 43. Ein grundlegender Vorgang ist die metallurgische bzw. korrosive Wirkung zwischen dem Werkstoff und der wässrigen Lösung mit Natriumhydroxid [232]. Aus diesem Grund wurde der abfallende Hintergrundstrom (passiv) bis zu einer Stromdichte von 0,05 µA/cm² überwacht und aufgezeichnet. Anschließend wurden die

Permeationsmessungen initiiert, wodurch eine störende Signalüberlagerung durch weitere Korrosionsvorgänge signifikant minimiert werden konnte. Die Detektion des Wasserstoffoxidationsstroms auf der anodischen Seite startet mit dem Befüllen der kathodischen Seite bestehend aus einem wässrigen Elektrolyten mit 0,1 M H_2SO_4 und 12 mg/l NaAsO_2 .

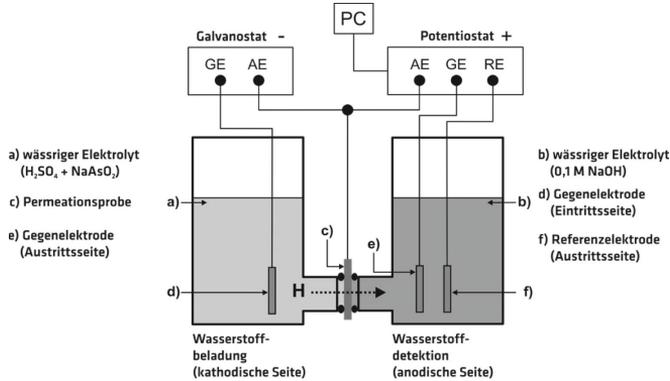


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Permeationsversuchs

Die angelegte konstante Beladestromdichte betrug 1,2 bzw. 7,2 mA/cm^2 . Die analytische Ermittlung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur erfolgte mit den im Kapitel 2.4.2.2 eingeführten bzw. in Tabelle 4 zusammengefassten Berechnungsmethoden.

4.6.2 Isotherme Bestimmung mit Trägergasheißextraktion

Die isotherme Warmauslagerung dient zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Effusionskurven. Die Proben wurden ebenfalls gemäß den Parametern in Tabelle 10 elektrochemisch beladen. Für eine Sicherstellung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Zugversuchen wiesen die Proben einen Durchmesser von 3 mm und eine Probenlänge von 30 mm für den GWS bzw. 25 mm für die wärmebehandelten Proben (WEZ) auf. Im oberen Bereich wurden die Proben mit einem Umlaufkerb versehen, um einen sicheren Halt für den Platindraht während der elektrochemischen Beladung sicherzustellen. Die Oberflächengüte ist durch einen Schleifvorgang während der Fertigung bei allen Proben vergleichbar gewesen.

Die Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten setzt eine schnelle Erwärmung auf die jeweilige Temperatur voraus, siehe Kapitel 4.8. Die Proben wurden im IR-Ofen des G8 auf die zu untersuchende Temperaturstufe erwärmt. Die Diffusionskinetik bzw. der resultierenden Diffusionskoeffizienten ist direkt abhängig von der Probentemperatur. Die thermo-physikalischen Prozesse, insbesondere die Einkopplung der thermischen Energie, erzeugen durch die Trägheit der Probenaufheizung über Wärmeleitung eine Differenz zwischen der Ist-Probentemperatur und der Ofentemperatur.

Daraus abgeleitet, ist eine Zielstellung die Minimierung der Aufheizphase zu Beginn der Messungen. Eine erste Optimierung der Prüfmethode zur beschleunigten Aufheizung während der ersten Sekunden erfolgte im Rahmen einer Studienarbeit [233]. Ein wichtiges Kriterium in diesem Zusammenhang ist die Vorlaufzeit. Das System wird entsprechend auf eine höhere Temperatur vorgeheizt, woraus eine zügige Aufheizung der Probe auf die entsprechende Temperatur generiert werden kann, Abbildung 44 (links).

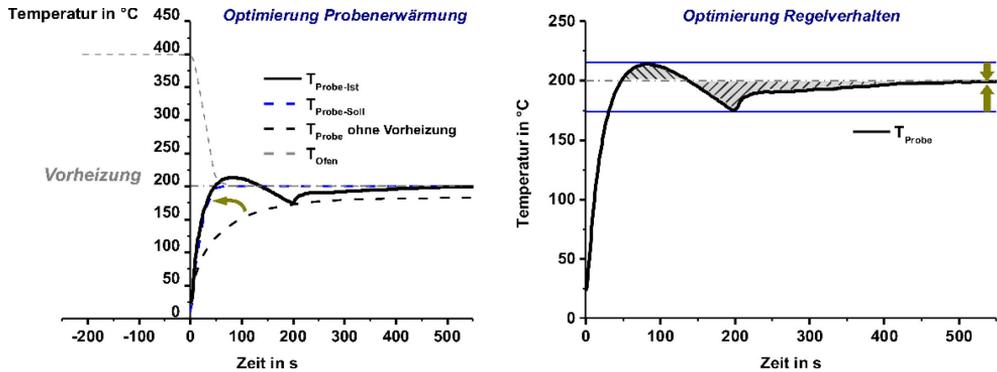


Abbildung 44: Optimierung der Probenaufheizung durch ein Vorheizen (links) und Anpassung des Regelverhaltens des Ofens (rechts)

Darüber hinaus wurde in einer zweiten Optimierung das Regelverhalten des Ofens durch eine Anpassung des P- bzw. I-Anteils durchgeführt. Dies gewährleistet ein Regelverhalten, welches ein Überschwingen (zu starkes Aufheizen der Probe über der geforderten Analysentemperatur) verhindert bzw. ein gezieltes Dämpfen des Temperaturregelverhaltens erzeugt, Abbildung 44 (rechts). In der Abbildung 45 sind die Einstellparameter für die Vorheiz- und Analysentemperatur in Abhängigkeit der Probenkerntemperatur dargestellt.

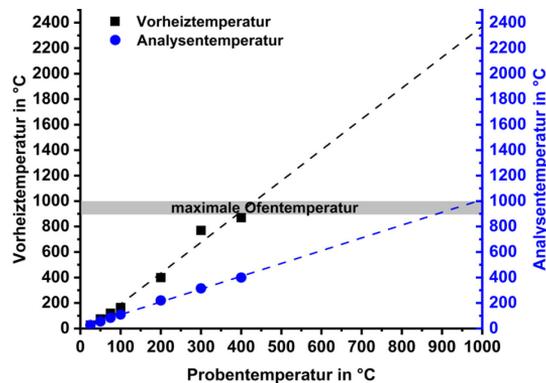


Abbildung 45: Einstellung von Vorheiz- und Analysentemperatur für Galileo G8 Parameterfenster

Diese Parameter gewährleisten in Kombination mit den angepassten P/I-Werten eine schnelle Aufheizung der Probe auf die gewünschte isotherme Temperatur. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Anstiege für Vorheiz- bzw. Analysentemperatur. Aus dem stärkeren Anstieg der notwendigen Vorheiztemperatur mit steigender Analysentemperatur wurden in dieser Arbeit die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten bis 400 °C ermittelt. Die hohe Vorheiztemperatur könnte eine beginnende Gitterumwandlung auf der Probenoberfläche hervorrufen. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter würde eine Verschiebung des Diffusionskoeffizienten zu deutlich niedrigeren Werten im Vergleich zum kubisch-raumzentrierten Gitter bedingen. Durch die Anwendung der Gleichungen aus Tabelle 5 ist anhand der indirekten Proportionalität des Diffusionskoeffizienten zur $t_{0,5}$ -Zeit eine faktorielle Verschiebung dessen deutlich ersichtlich. Die starke Wechselwirkung

zwischen den Aufheizbedingungen und den resultierenden Effusionskurven bzw. resultierenden Diffusionskoeffizienten erfordert eine genaue Betrachtung und Anpassung der Randbedingungen während der gesamten Vorgehensweise. Eine kritische Auseinandersetzung derer führt zu einer Minimierung der systematischen Fehler. Die Ermittlung realer Proben Temperaturen und die Anpassung systemseitiger Geräteparameter sind daher unerlässlich. Eine systemübergreifende Verwendung dieser Methode zur Optimierung der Probenaufheizung und Übertragung auf andere Werkstoffe bzw. Geometrien ist gegeben. Die ermittelten und zugrunde liegenden Geräteparameter für die Temperatureinstellung und P/I-Werte zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten sind im Anhang tabellarisch dargestellt, Tabelle A1.

Für jedes Temperaturniveau wurden mindestens drei Proben analysiert und die jeweilige Effusionskurve mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet. Dies umfasste die Ermittlung der notwendigen $t_{0,5}$ -Zeit, wonach 50% der anfänglichen Wasserstoffmenge effundiert ist bzw. in der Probe noch verbleibt, Abbildung 46.

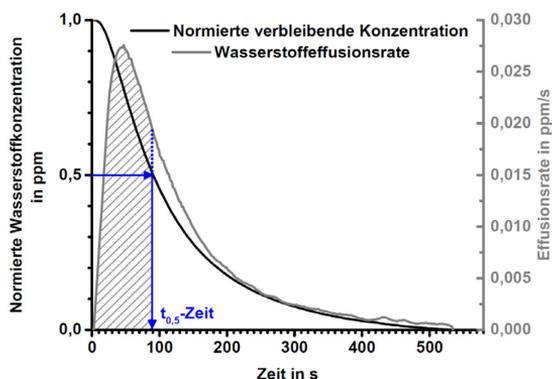


Abbildung 46: Bestimmung der $t_{0,5}$ -Zeit anhand der normierten Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit der Zeit, Gegenüberstellung der Effusionsrate

Der Integralwert von der Effusionsrate, schraffierter Bereich in der Abbildung 46, bis zum Schnittpunkt der verlängerten Linie der $t_{0,5}$ -Zeit, ausgehend von der normierten Wasserstoffkonzentration, entspricht der halben Konzentration von der gelösten Gesamtkonzentration in der Probe. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgte mit der im Abschnitt 2.4.2.2 dargestellten Methode. Anhand der mathematischen Näherungslösungen in Tabelle 5 und die Bestimmung der zeitabhängigen Wasserstoffmenge (Abbildung 46) wurden die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten berechnet.

4.7 Thermische Desorptionsanalyse

Die Desorptionssignale wurden mit Hilfe der Trägergas-Heißextraktion und dem gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometer gemessen. Diese Kombination gewährleistet ein schnelles Aufheizen der Proben mit hoher Messgenauigkeit, eine gute Anwendbarkeit und eine hohe Reproduzierbarkeit. Das Ziel einer thermischen Desorptionsanalyse ist grundlegend die Identifizierung von Wasserstoffeffusionspeaks bei entsprechenden Temperaturniveaus. Die Messung des Wasserstoffsignals mit dem Massenspektrometer gewährleistet eine Analyse des Wasserstofftransportverhaltens im Temperaturbereich unterhalb 100 °C bis zur Raumtemperatur. Analog zu den bisherigen Untersuchungsmethoden und deren Übertragbarkeit wurden ebenfalls

Zylinderproben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 25 bzw. 30 mm verwendet. Untersucht wurden sowohl die GWS als auch die entsprechenden WEZ-Mikrostrukturen. Die Proben wurden analog der vorangestellten Untersuchungsmethoden mit den Parametern in der Tabelle 10 elektrochemisch beladen.

4.7.1 Durchführung

Die Proben werden mit konstanten Aufheizraten von Raumtemperatur bis 900 °C aufgeheizt. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien erfordert verschiedene konstante Heizraten, siehe Abbildung 47.

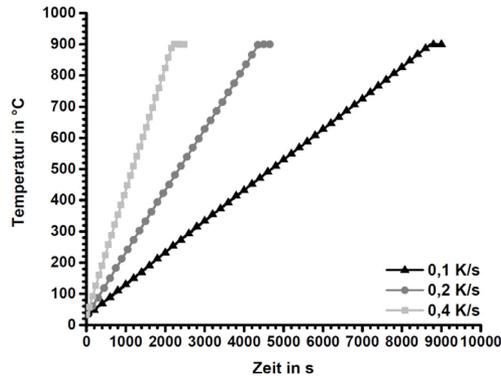


Abbildung 47: Aufheizraten für die thermische Desorptionsanalyse zur Untersuchung des Wasserstoffbindungsverhalten

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Aufheizraten zugrunde gelegt (0,1; 0,2 und 0,4 K/s). Die Erfassung des Wasserstoffsignals über ein Massenspektrometer liefert eine optimale Analyse des Signals aufgrund hoher Empfindlichkeiten gegenüber dem Signal/Rausch-Verhältnis. In dieser Arbeit wurden sowohl die Grundwerkstoffe als auch die WEZ analysiert. Die Auswertung des Signals erfordert mathematisch eine Peak-Dekonvolution. Analytisch betrachtet stellt das Signal der Effusionskurve eine Überlagerung mehrerer Einzelpeaks dar, vgl. Abbildung 48.

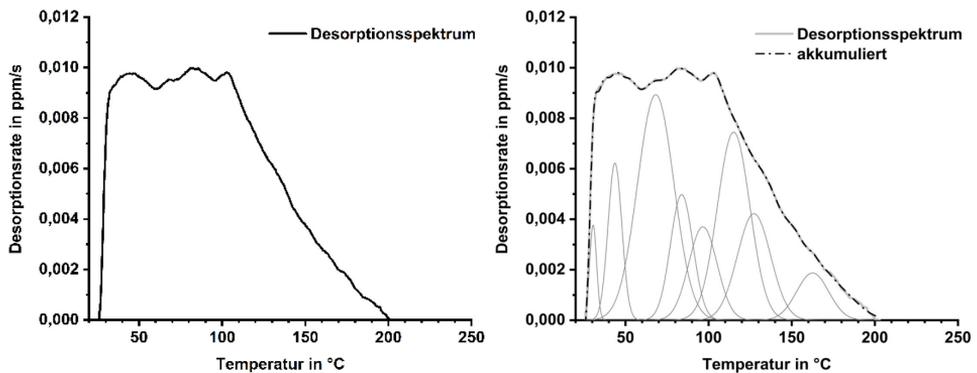


Abbildung 48: Analyse des Desorptionsspektrums (links) mit Hilfe der Peak Dekonvolution (rechts) zur Quantifizierung des Wasserstoffbindungsverhalten in höherfesten FKB

Diese Einzelpeaks sind in dem Gesamtsignal (Effusionskurve) direkt nicht quantifizierbar. Das Ziel der Dekonvolution ist die Zerlegung von Peaks (Signal), welche sich überlappen, um auf diese Weise die Informationen über den einzelnen Peak zu extrahieren. In dieser Arbeit wurde für die Analyse die Software OriginLab genutzt. Das Gesamtsignal wurde unter Zuhilfenahme theoretischer Peakmodelle in Einzelpeaks zerlegt, siehe Abbildung 48 (rechts). Für die einzelnen Desorptionspeaks wurde eine Gauß-Verteilung zugrundegelegt, siehe Abbildung 49. Unter der Annahme einer Gauß-Verteilung ist der überlappende Charakter des Spektrums deutlich erkennbar, siehe Abbildung 48.

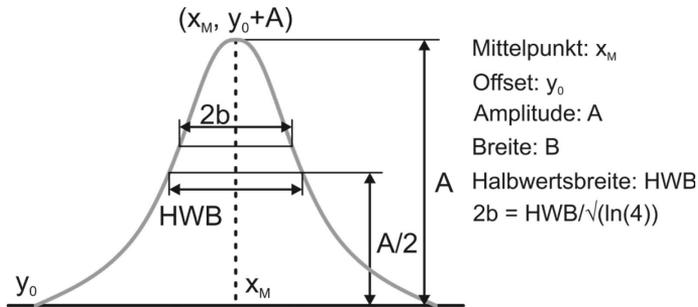


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Annahme eines Desorptionspeaks nach einer Gauß'schen Verteilung

Die Wasserstoffdesorption aus einem Trap, die in Abbildung 49 schematisch dargestellt bzw. in der Abbildung 48 (rechts) abgebildete Peak-Dekonvolution auf Basis eines realen Spektrums, kann durch folgende Gleichung angenommen werden [234, 235]:

$$y = y_0 + A \exp\left(-\frac{(x-x_M)^2}{2b^2}\right) \quad \text{Gl. 29}$$

Das gesamte Spektrum wird durch die Summe jeder gegebenen Anzahl von Gauß'schen Peaks berechnet, siehe Abbildung 48 akkumulierte Kurve (rot).

Höherfeste Stähle haben normalerweise mehrere Arten von Traps, in denen Wasserstoff eingefangen werden kann. Das kontinuierliche Signal mit seinen lokalen Maxima und Minima ist das Ergebnis von überlappenden Wasserstoffpeaks und ist infolgedessen für jeden Gefügestand charakteristisch. Grundlegend verschiebt sich der Desorptionspeak mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen [234, 235]. Die analysierten Peak-Temperaturen und Aufheizraten stellen die Eingabewerte für den im Kapitel 2.4.2.1 analytisch dargestellten Zusammenhang dar. Daraus ergibt sich die Gl. 30 zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

$$\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{T_p^2}{\Phi} \right) \right]}{\partial \left(\frac{1}{T_p} \right)} = \frac{E_{des}}{R} \quad \text{Gl. 30}$$

4.8 Quantitative Ermittlung der probenspezifischen Temperatur

Die Erfassung der realen Proben temperatur minimiert den Analysenfehler, welcher während der Identifizierung der korrelierenden Temperaturen auftritt. Die Adaption der realen Temperatur für die Analysenmethoden zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien erhöht signifikant die quantitativ erzielten Ergebnisse [117, 236]. Zur

Verbesserung des Prozesses, mit dem Ziel der Erfassung realer Proben Temperaturen, kam eine extern gekoppelte Messeinrichtung zum Einsatz. Die notwendige Datenaufzeichnung zur Temperaturmessung über ein Thermoelement erfolgte durch eine Schnittstelle zwischen der Messeinrichtung mit der Gerätesoftware des G8. In der Abbildung 50 ist die Zuführung des externen Thermoelements über den Einschub in die Glasröhre dargestellt. Das Thermoelement wurde im Inneren einer kerngebohrten Probe (Dummy), welche über eine analoge Geometrie verfügt, platziert, siehe Abbildung 50.

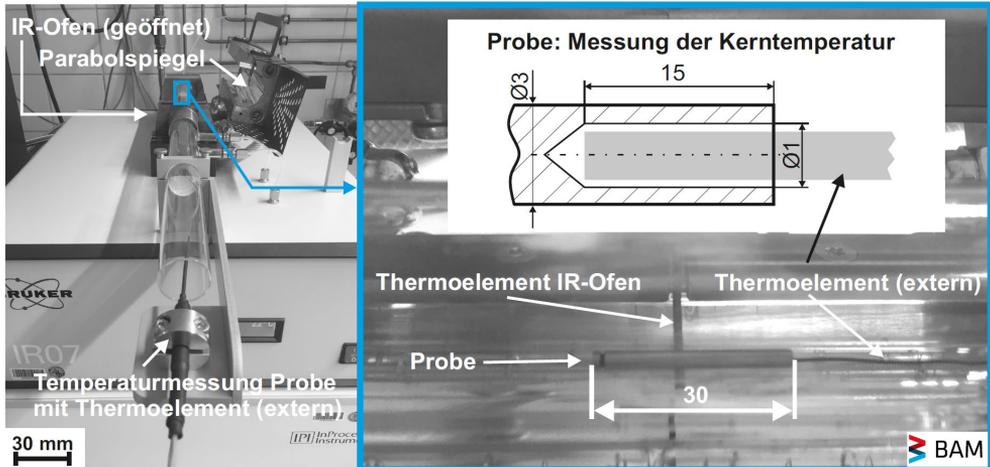


Abbildung 50: Methode zur Erfassung der realen Proben temperatur (Kerntemperatur) über externes Thermoelement

Der Temperaturanstieg in der Probenkammer zeichnet sich durch das Ofenthermoelement sich linear steigend ab, siehe Abbildung 51 (Ofentemperaturkurve). Die Erwärmung der Probe findet in der Anfangsphase nicht linear statt, weil die thermophysikalische Einkopplung der Wärmestrahlung einer Trägheit unterliegt. Die Probengeometrie bzw. -oberfläche beeinflusst anfangs das Absorptions- und Emissionsverhalten. Der reflektierte Strahlungsanteil nimmt ab und das Absorptionsvermögen steigt mit zunehmender Oberflächentemperatur. Ein Wärmegleichgewicht zwischen der Probe und der Umgebung (Ofen) sorgt nach einiger Zeit für eine lineare Aufheizung der Probe. In den zylindrischen Proben mit 3 mm Durchmesser setzte ein nennenswerter Anstieg der Proben temperatur nach circa 140 s ein, siehe Abbildung 51. Die konstante Ofenheizrate wurde nach circa 200 s erreicht.

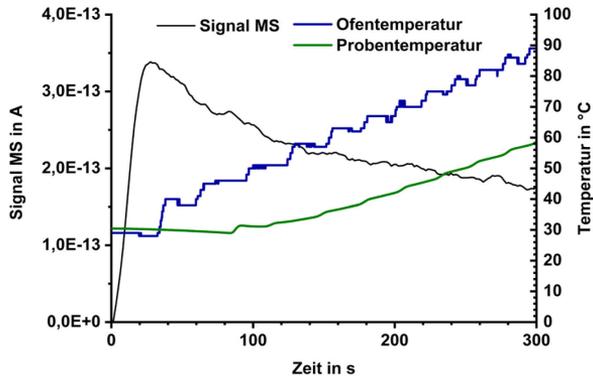


Abbildung 51: Temperaturdifferenz zwischen linearer Aufheizung des Ofens und einer nichtlinearen Aufheizung der Probe während der Anfangszeit

Das MS-Signals wurde mit der realen Probentemperatur zeitlich analog getaktet. Die Kernidee dieser Applikation ist die Kopplung des Wasserstoffsignalwertes mit der realen Probentemperatur, weil dadurch eine signifikante Verbesserung der quantitativen Bestimmung der Aktivierungsenergie erreicht werden konnte. Dieser Komplex der Überwachung der realen Probengeometrie stellt eine deutliche Verbesserung der Analyse des Wasserstofftransports und -bindungsverhaltens dar.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Gefügecharakterisierung beider Grundwerkstoffe ausgewertet. Aufbauend darauf wird das Gefüge der WEZ analysiert und mit den GWS verglichen. Die chemische Zusammensetzung und die Unterschiede in der Herstellung führen zu einer differentiellen Ausprägung des Gefüges und der mechanisch-technologischen Güterwerte sowohl im GWS als auch in der WEZ. Die Aufnahme von Wasserstoff kann in Überlagerung mit einer äußeren mechanischen Beanspruchung die mechanisch-technologischen Güterwerte im GWS und in der WEZ unterschiedlich stark herabsetzen, sodass ein kompletter Verlust des Verformungsvermögens eintreten kann. Dem Abschnitt zur Auswertung der Degradation der mechanischen Eigenschaften schließt die Betrachtung, zum einen des Diffusionsvermögens und zum anderen des Wasserstoffbindungsverhaltens, an. Anhand der Ergebnisse werden Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen gezogen. Die Analyse des Wasserstoffbindungsverhaltens ermöglicht die Charakterisierung des Wasserstoffanteils, welcher maßgeblich schädigend ist. Die Möglichkeit einer positiven Beeinflussung des Risikos einer Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte, hervorgerufen durch Wasserstoff über eine gezielte Einstellung des Gefüges, wird erläutert.

5.1 Gefügecharakterisierung

Dieser Abschnitt führt zunächst mittels verschiedener Methoden der Gefügecharakterisierung die unterschiedlichen Merkmale im Hinblick auf den vergüteten bzw. thermomechanischen Lieferzustand auf. Weiterführend sind die wesentlichen Unterschiede in der WEZ beider Güten herausgearbeitet wurden. Anhand dieser spezifischen Gefügemerkmale lassen sich Rückschlüsse auf die Degradation der mechanischen Eigenschaften und des Wasserstofftransportverhaltens ziehen.

5.1.1 Qualitative Gefügecharakterisierung

Die lichtmikroskopische Analyse anhand von geätzten Schlibfbildern des S690QL a) und c) bzw. des S700MC b) und d) ist in der Abbildung 52 dargestellt. Im S690QL lässt sich eine bainitisch-martensitische Gefügestruktur ableiten. Die Herstellung durch einen Vergütungsprozess des S690QL unterdrückt während des Härtevorgangs zunehmend die Kohlenstoffdiffusion mit einer steigenden Abkühlgeschwindigkeit. Das hat zur Folge, dass aus den bainitischen Latten ein martensitisches Gefüge mit zwangsgelöstem Kohlenstoff entsteht. Durch das Anlassen und die Diffusion des Kohlenstoffs besteht das Gefüge zusätzlich aus Zementit. Aus dem abgeschreckten Zustand wird ein angelassener Martensit eingestellt, welcher dem unteren Bainit zuzuordnen ist. Die Unterscheidung zwischen dem bainitischen und martensitischen Gefüge ist nicht trivial. Die Ausprägung eines Härtegefüges ist im S700MC weniger stark ausgeprägt. Der deutlich niedrigere Kohlenstoffgehalt und die thermomechanische Bearbeitung erzeugen im Vergleich zum S690QL ein bainitisch-ferritisches Gefüge. Eine starke plastische Verformung des S700MC während der Herstellung lässt sich bereits anhand der Abbildung 52 (b) und (d) durch eine zeilige Ausprägung des Gefüges ableiten.

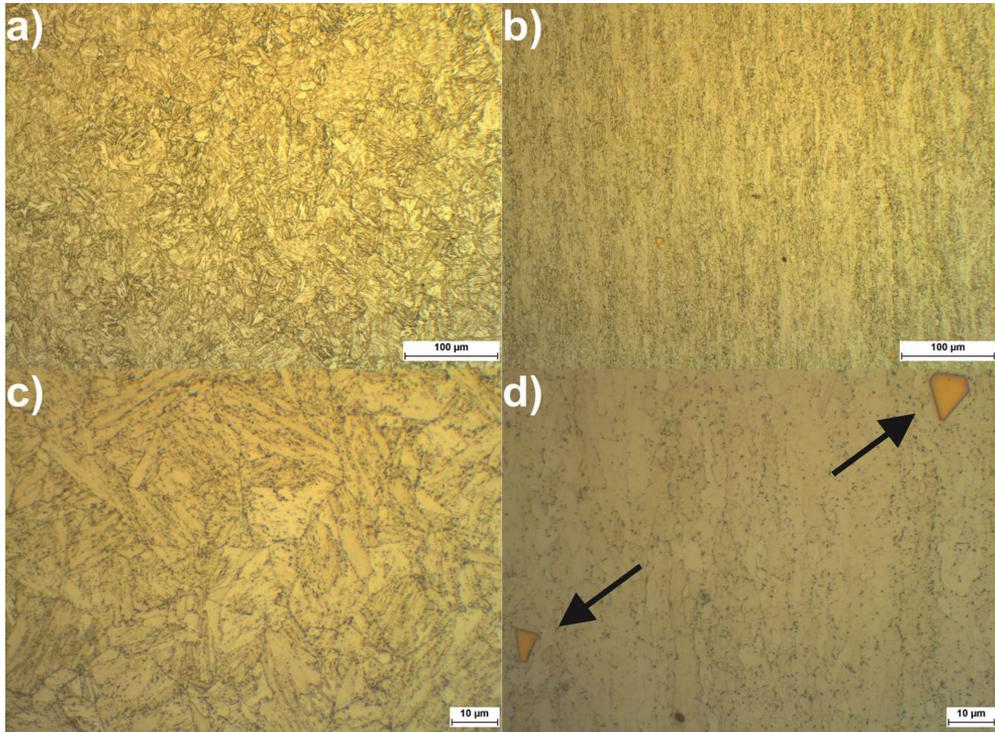


Abbildung 52: Gefügecharakterisierung mit Nitalätzung (2 %) des S690QL (a) bzw. (c) und S700MC (b) bzw. (d)

Ein weiteres Merkmal des S700MC sind, durch den Herstellungsprozess in Kombination mit vergleichsweise hohen Mikrolegierungselementen (bspw. Ti), die gebildeten großen Ausscheidungen im Bereich mehrerer µm, siehe Abbildung 52 (d) Markierung. Die Ausscheidungen von Carbonitridpartikeln entstehen in verschiedenen Bereichen während der Herstellung. Teilweise werden diese bereits in der flüssigen Phase gebildet bzw. nach der Erstarrung an der Grenzfläche zwischen flüssig-fest und sind thermodynamisch sehr stabil. Aufgrund der Größe besitzen diese Ausscheidungen keinen signifikanten Einfluss auf die Rekristallisation des Austenits bzw. die Kornfeinung. Häufig sind das komplexe Oxide oder in diesem Fall Nitride.

5.1.2 Korngröße/-orientierung und Phasenverteilung mittels EDX/EBBSD

Aus dem Kenntnisstand in 2.1 geht hervor, dass die Korngröße ein wesentlicher Faktor für die mechanischen Eigenschaften ist. Darüber hinaus beeinflusst diese auch die Wirkung des Wasserstoffs auf die Höhe der Degradation der mechanischen Eigenschaften. Dem gegenüber beeinflussen quantitative Werkstoffkenngrößen wie Phasenanteile (Vorhandensein einer zweiten Phase), Korngrößenverteilung oder –missorientierung die mechanischen Eigenschaften über eine Wechselwirkung mit Versetzungen. Ein weiterer Punkt ist die Frage nach dem verbleibenden Anteil von Restaustenit in der Matrix. Diese Phase beeinflusst aufgrund ihrer Kristallstruktur im Vergleich zur α -Phase zum einen das Trapping- bzw. Diffusionsverhalten und zum anderen das Lösungsvermögen.

S690QL

Die Abbildung 53 zeigt die Ergebnisse der Phasenverteilung des S690QL im GWS. Die Analyse des Phasenmaps (b) zeigt keine größeren austenitischen Bereiche im GWS des S690QL. Die identifizierten Anteile belegen, dass der vorhandene Austenit sehr fein verteilt ist. Ausgehend von der Phasenverteilung in Abbildung 53 (b) beträgt der Restaustenit 1,24 %.

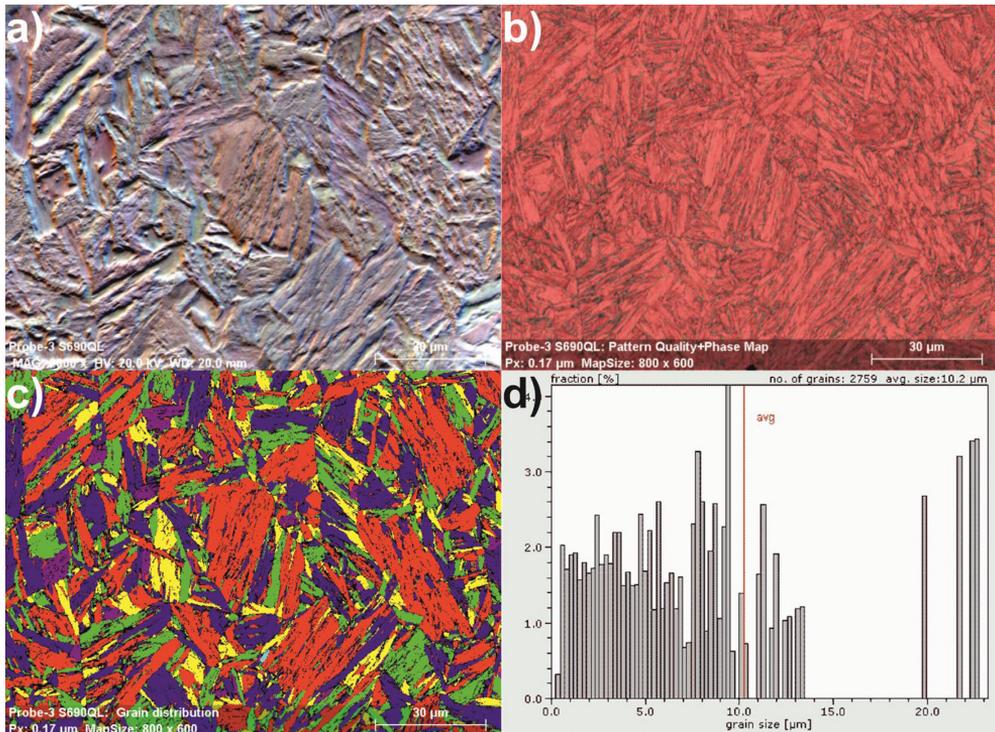


Abbildung 53: Phasenverteilung des S690QL; a) gescannter Gefügebereich; b) Phasenmap mit Anteil Ferrit in Rot 98,8 % und Austenit in Grün 1,24 %; c) Kornverteilung und d) Korngröße mittels EBSD

Eine in der Literatur weit verbreitete analytische Methode ist die Kalkulation des Restaustenits nach der Koistinen-Marburger-Gleichung [237]. Die Grundlage ist die Bestimmung des Beginns der Martinitumwandlung M_s . Zur Abschätzung der M_s -Temperatur auf Basis der chemischen Zusammensetzung bietet die Literatur zahlreiche empirische Formeln. Eine Berechnungsformel für niedriglegierte Stähle bietet Béres [238] und liefert eine M_s -Temperatur von 424 °C für den S690QL. Gemäß der Koistinen-Marburger-Gleichung ergibt sich ein Restaustenitgehalt von 1,24 %, welcher mit dem im Phasenmap gemessenen Wert exakt übereinstimmt. Die Wirkung des Restaustenits auf die Zähigkeit des Werkstoffs wird kontrovers diskutiert. Eine feine Verteilung des Restaustenits begünstigt den duktilen Bruch durch eine Bildung von kleinen Grübchen [239]. Die gemessene mittlere Korngröße des S690QL liegt bei etwa 10 µm, siehe Abbildung 53 (d). Dieser Wert deckt sich mit den Ergebnissen von Zhang[240], welche eine Korngröße von $9,7 \mu\text{m} \pm 1,2 \mu\text{m}$ ermittelt hat. Ein weiterer Aspekt ist neben den Gefügebestandteilen die kristallografische Orientierung der verschiedenen Körner. Die Bestimmung möglicher kristallografischer Vorzugsorientierungen (Textur)

erfolgte ebenfalls mittels EBSD. In der Abbildung 54 sind die verschiedenen inversen Polfiguren zur Charakterisierung einer Textur dargestellt.

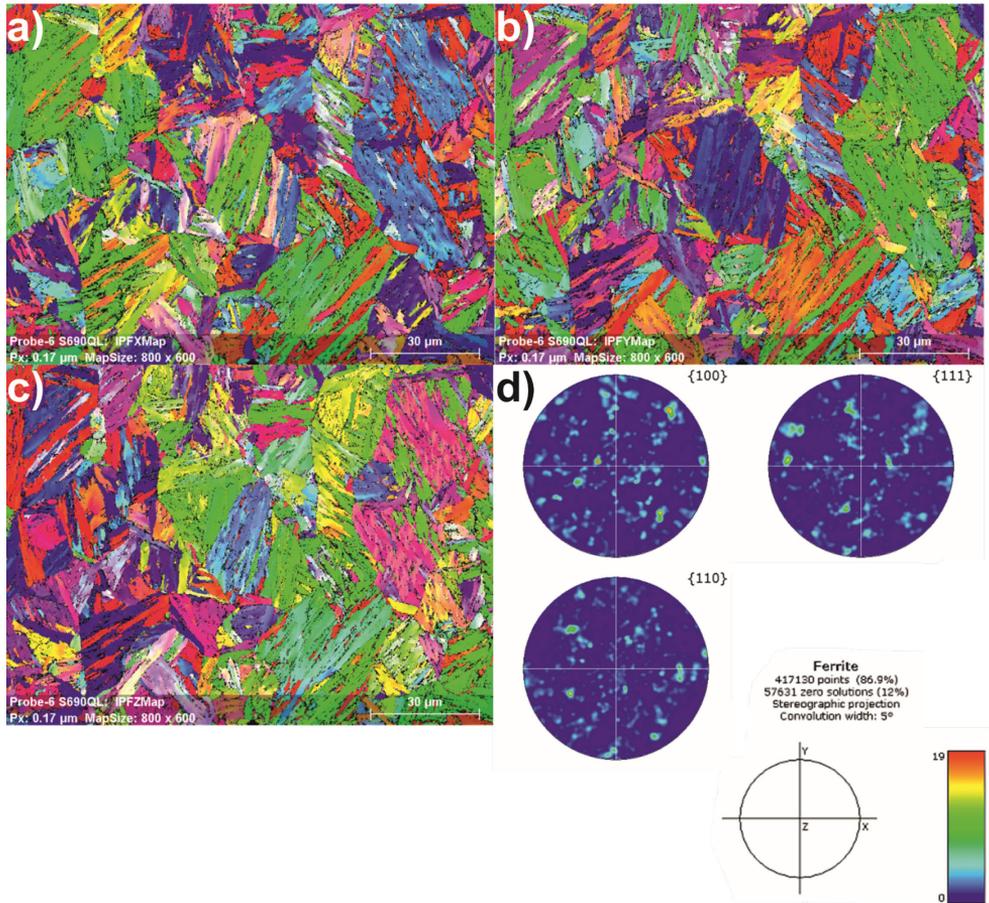


Abbildung 54: Bestimmung der Kornorientierung und Texturbestimmung des S690QL; (a) Inverse Polfigur in X-Richtung, (b) Inverse Polfigur in Y-Richtung, (c) Inverse Polfigur in Z-Richtung und (d) im Feld

Die inversen Polfiguren in X-, Y- und Z-Richtung in Abbildung 54 (a, b und c) und im gemessenen Feld zeigen keine Textur auf. Die Abbildung 55 stellt ein Phasenmap dar, in dem eine Analyse der größeren Ausscheidungen vorgenommen wurde. Dieses Phasenmap (Abbildung 55 b) belegt auch an dieser Stelle das Vorhandensein lokaler Bereiche aus Austenit. Außerdem wurden Titanitride (blau) identifiziert. Die EDX-Elementverteilungsbilder bestätigen die Analyse der TiN- Ausscheidungen im Phasenmap, siehe Abbildung 55 e) und f). Aufgrund ihrer Größe haben diese vereinzelt auftretenden Nitride keinen nennenswerten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls. Die Analyse belegt eine mittlere Korngröße von 4,5 µm.

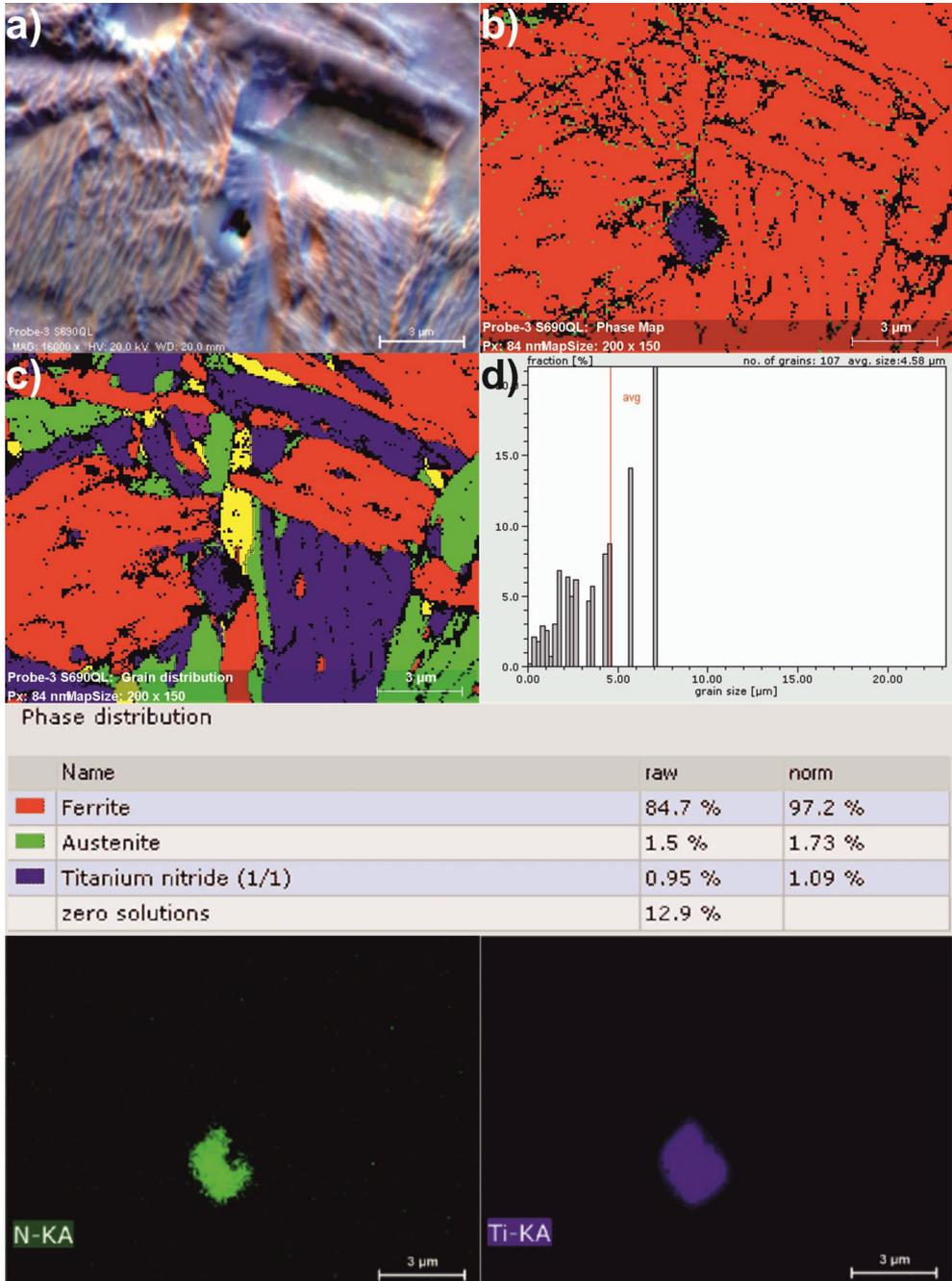


Abbildung 55: Charakterisierung der Ausscheidungen im Phasenmap des S690QL und EDX-Elementverteilungsbilder der Ausscheidungen des S690QL

TEM-Untersuchung S690QL

In der Abbildung 56 (a) ist das FIB-Bild eines Mikro-Querschnitts des S690QL dargestellt. Deutlich zu sehen ist das nadelförmige Vergütungsgefüge im unteren Bereich des Querschnitts und im oberen ist die Walzhaut erkennbar. Die präparierte und aus dem Blech herausgetrennte Lamelle wurde anschließend im TEM analysiert, Abbildung 56 (b). Die TEM-Abbildung zeigt eine Martensitnadel von der entsprechenden Lamelle von links unten nach rechts oben.

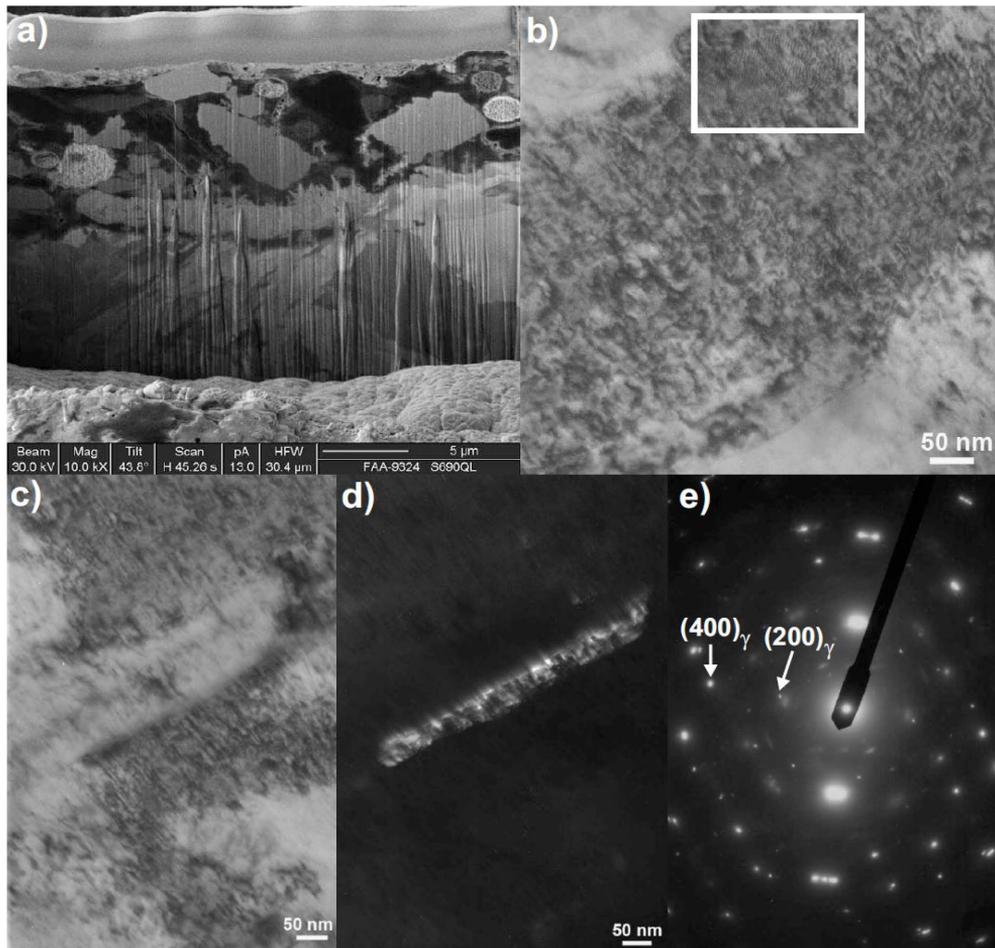


Abbildung 56: FIB-Bild und TEM-Aufnahme einer Lamelle vom S690QL

Im markierten Bereich der Abbildung 56 (b) ist die sehr hohe Versetzungsdichte gut zu erkennen. Die Abbildung 56 (c) bis (e) beschreiben die Lage des Restaustenits und bestätigen die Analyse der Phasenverteilung in der Abbildung 53. Die Restaustenitfilme befinden sich im S690QL fein verteilt zwischen den Martensitnadeln, siehe Abbildung 56 (d). Im Dunkelfeld ist die entsprechende Lage des Austenits erkennbar, Abbildung 56 (e).

Für einen Nachweis der Ausscheidungscharakteristik des S690QL wurde in der Abbildung 57 eine untere Martensitnadel untersucht.

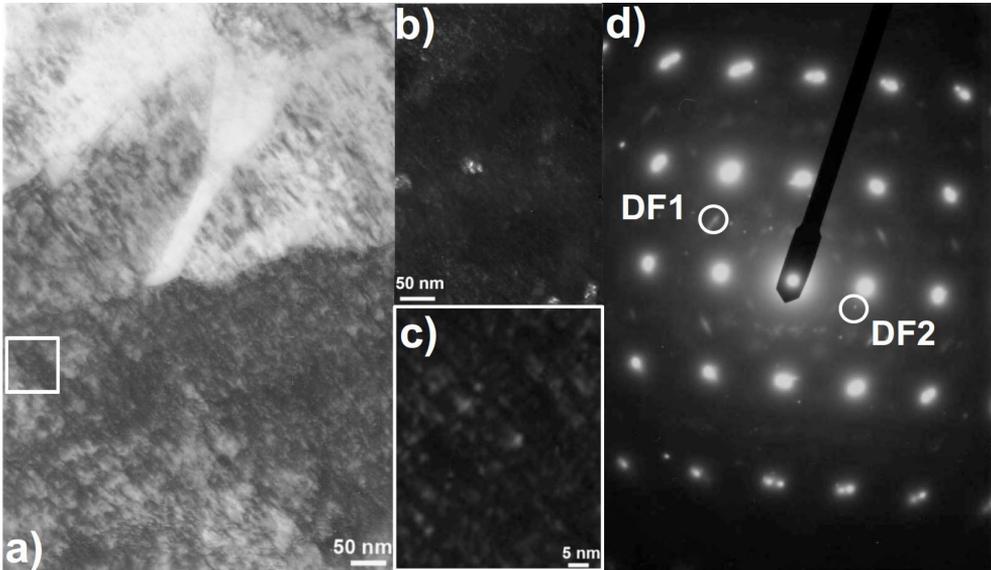


Abbildung 57: Martensitnadel mit Nachweis von Zementit-Ausscheidungen (DF1) und deren Lage im S690QL

Die Martensitnadel steht im starken Orientierungscontrast, worin die starken Reflexe im Beugungsbild dem α -Eisen mit einer [001]-Orientierung entsprechen. Die schwächeren Reflexe in der Dunkelfeldabbildung (Abbildung 57 (d) DF1) stammen von Zementitausscheidungen. Einige der schwachen Reflexe in Abbildung 57 (c) indizieren mögliche Sondercarbide (z.B. Mo_2C). Die entsprechenden Ausscheidungen (DF2) sind klein und in Reihen an Versetzungen angeordnet. Eine mögliche Ursache für die ungleichmäßigen Kontraste der Versetzungen in den TEM Hellfeldabbildungen ist die Wechselwirkung mit diesen Ausscheidungen (Sondercarbide). Basierend auf dem vergleichsweise hohen Mo-Gehalt des hier untersuchten S690QL ist mit hoher Wahrscheinlichkeit von Mo_2C -Ausscheidungen auszugehen. Riecke et al. [241] belegen, dass in einem Fe-Mo-C System bei einem Anlassvorgang bei mittleren Temperaturen neben $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Mo}_7\text{C}_3$ -Mischcarbiden zunehmend Mo_2C -Ausscheidungen auftreten. Es wird angenommen, dass die Mo_2C -Partikel sich zunächst in der Nähe von Mischcarbiden an Korn- bzw. Subkorn Grenzen ausscheiden und im zeitlichen Verlauf dann die gesamte Eisenmatrix besetzen [241]. Diese erzeugen eine Verzerrung des umgebenden Eisengitters, wodurch sich die Versetzungsdichte in der Umgebung der Carbide erhöht. Laut Riecke et al. [241] führen die Ausscheidung und das Wachstum von Mo-Carbiden und die damit verbundene Verzerrung des Gitters bzw. die Bildung von Versetzungen zu einer Erhöhung der Anzahl an Traps mit schwacher und stärkerer Bindungsenergie. Dies erhöht zum einen die Löslichkeit und zum anderen wird die Diffusivität erniedrigt. Schlussfolgernd geben die Autoren an, dass die Bindung des atomaren Wasserstoffs im Spannungsfeld bzw. direkt an Versetzungen in der Umgebung der Mo_2C -Ausscheidungen stattfindet. Die Analyse der Wasserstoffdiffusion und -löslichkeit wird im Abschnitt 5.4 vorgenommen.

S700MC

Die Analyse der Phasenverteilung des S700MC zeigt eine geringfügig niedrigere austenitische Phase gegenüber des S690QL. Der Anteil des verbleibenden Austenits im Phasenmap beträgt circa 0,7 %, siehe Abbildung 58 b). Die Kalkulation des Restaustenits nach der Koistinen-Marburger-Gleichung [237] ergibt einen Wert von 0,74 %. Die notwendige Abschätzung der M_s -Temperatur nach Béres [238] ergibt 471 °C. Hierbei existiert ebenso eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Wert im Phasenmap und dem kalkulierten Wert.

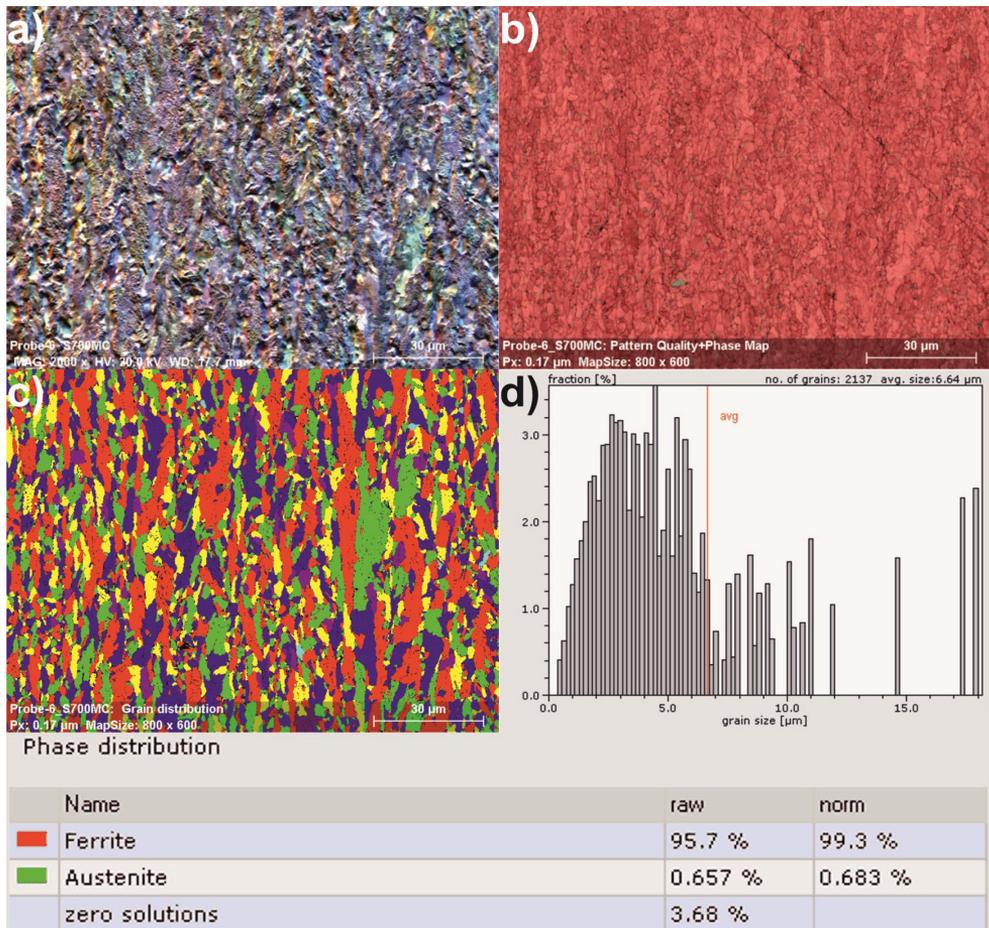


Abbildung 58: Phasenverteilung des S700MC; a) gescannter Gefügebereich; b) Phasenmap mit Anteil Ferrit in Rot 99,3 % und Austenit in Grün 0,683 %; c) Kornverteilung und d) Korngröße mittels EBSD

Die Untersuchungen belegen ebenfalls die Bildung größerer Ausscheidungen im S700MC, siehe Abbildung 59. Sowohl die EDX Analysen als auch EBSD Messungen belegen, dass es sich um TiN-Verbindungen handelt. Die Korngrößenverteilung des S700MC ergab eine mittlere Korngröße von 6,64 μm , siehe Abbildung 58 (d). Die Abbildung 52 und Abbildung 58 (c) deuten eine gestreckte Gefügestruktur des S700MC an. Das langgestreckte Gefüge identifiziert die nicht vollständige

Rekristallisation während oder zwischen den letzten Verformungsdurchgängen (Endwalzprozeduren) des S700MC [50]. Während des Walzens erfolgt eine Streckung der Austenitkörner. Dies bewirkt eine gezielte Einbringung von kristallografischen Unstetigkeiten. Diese bleiben bestehen, bis eine beschleunigte Abkühlung einsetzt, unter der Voraussetzung einer ausreichend niedrigen Walztemperatur von unter 800 °C [242]. Der Effekt einer niedrigen Endwalztemperatur trägt zur Kornfeinung bei, indem die Unstetigkeitsstellen als potentielle Keimbilder für die $\gamma \rightarrow \alpha$ Umwandlung fungieren.

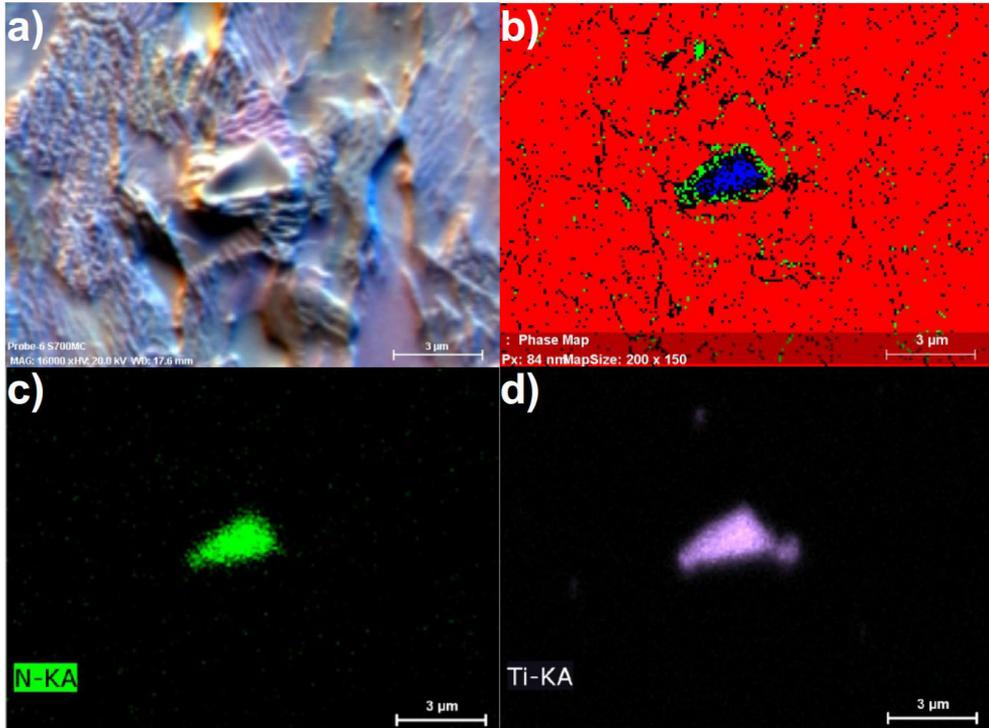


Abbildung 59: Charakterisierung der Ausscheidungen im Phasenmap und EDX-Elementverteilungsbilder des S700MC

Die Temperatur reguliert auch die Nb-Ausscheidungen zum einen während der Wiedererwärmung der Bramme, und zum anderen verhindert diese das Austenitkornwachstum während des anschließenden Walzprozesses (unterhalb der Rekristallisationstemperatur von circa 900 °C). Die eingebrachte Verformungsenergie (Streckung des Gefüges) erleichtert das Ausscheiden von feinen Nb-Carbiden/-Nitriden [242]. Die ausgeprägte gestreckte Gefügestruktur wird durch das Zulegieren von Nb erhöht. Untersuchungen belegen, dass eine Variation der anderen Legierungselemente keinen Einfluss auf die Höhe der Walzumformung, wenn diese unterhalb der T_{nr} stattfindet, hat [243]. Kajjalainen et al. [243] schlussfolgern, dass das Strecken des Gefüges (engl. Austenite pancaking), bspw. durch eine Erhöhung des Umformgrads im Bereich der nichtrekristallisierten Zone, ein effektives Mittel zur Verbesserung der Festigkeit, Kerbschlagarbeit und Bruchzähigkeit ist, ohne dabei die Dehnung signifikant zu reduzieren. Die Autoren in [21, 244] bestätigen diesen Zusammenhang,

dass die Pancake-Struktur die Kornfeinung während der Umwandlung unterstützt und dadurch eine Erhöhung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden kann.

Es ist anzunehmen, dass der vorliegende S700MC bereits im Temperaturbereich um 1100 °C mit einsetzendem Walzen bearbeitet wurde. Eine einleitende Walzprozedur des Austenits oberhalb T_{nr} lässt auf einen hohen Anteil an Ausscheidungshärtung rückschließen. Daraus ließe sich eine höhere Löslichkeit von atomarem Wasserstoff im S700MC ableiten. Weiterhin ist mit einer Zunahme von Traps mit höherer Aktivierungsenergie zu rechnen.

Eine ähnliche mittlere Korngröße von circa 7 μm wurde in der Arbeit von Kim et al. [131] durch Walzen im Bereich oberhalb 1000 °C eingestellt. Diese Temperatur liegt oberhalb der Rekristallisationsgrenze, führt zum Wachsen der rekristallisierten Austenitkörner während des Walzvorgangs und reduziert die Fähigkeit der Austenitkornfeinung. Die resultierende Ferritkorngröße ist relativ ähnlich zur Austenitkorngröße. Neben dem bereits gezeigten Phasenmap in der Abbildung 58 © verdeutlicht die Abbildung 60 ebenfalls sowohl die gestreckte Kornstruktur des S700MC als auch das Vorhandensein von Vorzugsorientierungen. Die inversen Polfiguren (a) bis (c) in der Abbildung 60 deuten auf verschieden häufig auftretende Vorzugsorientierungen hin. Die Polfigur (d) in der Abbildung 60 weist auf eine Überlagerung unterschiedlicher Texturen hin. Diese sind durch die herstellungsbedingt durchgeführten Walzprozeduren mit kombinierter thermischer Behandlung (Wärmebehandlung) hervorgerufen.

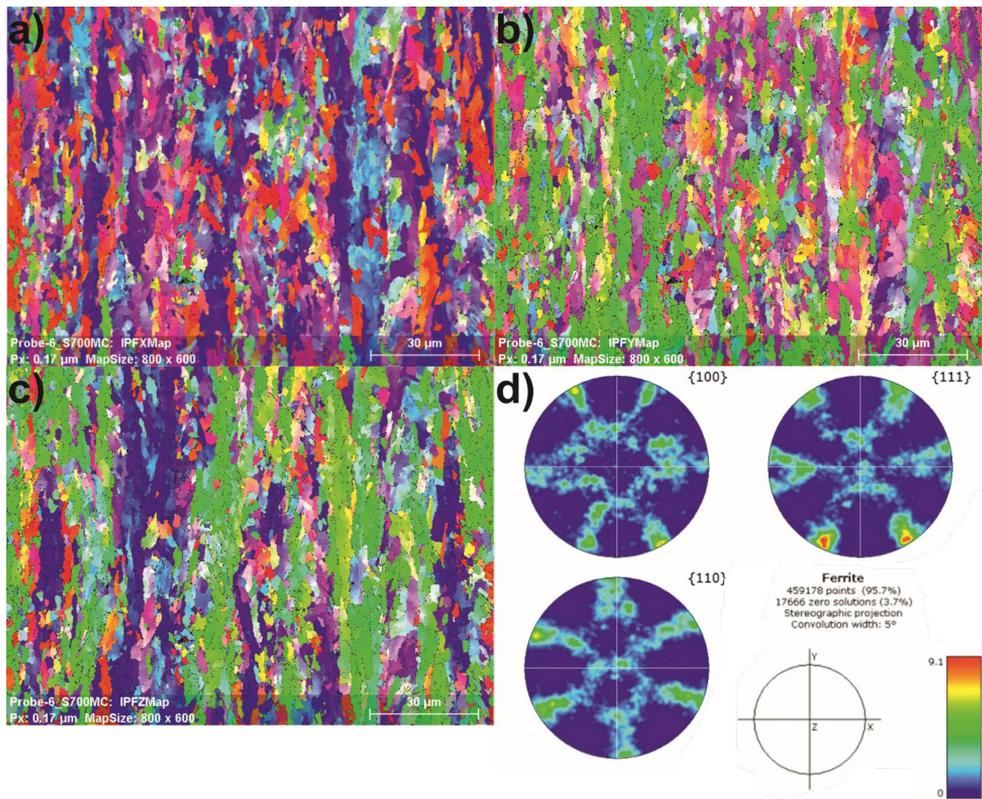


Abbildung 60: Bestimmung der Kornorientierung und Texturbestimmung des S700MC

Die durch unterschiedliche Verformungsmechanismen entstandenen Texturen sind im umgewandelten Ferrit detektierbar, wenn im umgeformten Austenit keine Rekristallisation bis zu seiner Umwandlung stattgefunden hat. Die Ausprägung der entstandenen Texturen kann mit den Herstellungsschritten während der Erzeugung des S700MC gleichgesetzt werden [245]. Die Polfigur {111} deutet auf eine typische Ausprägung einer Walzstruktur bzw. einer starken Verformung hin [246]. Die thermomechanische Herstellung erzeugt grundsätzlich komplexe Texturen [245]. Zusammenfassend lässt sich die Texturercheinung des S700MC als Folge des Walzens mit einer Transformation beschreiben.

TEM-Untersuchung S700MC

Die Abbildung 61 (a) bis (g) zeigt die einzelnen Aufnahmen der TEM-Untersuchung des S700MC.

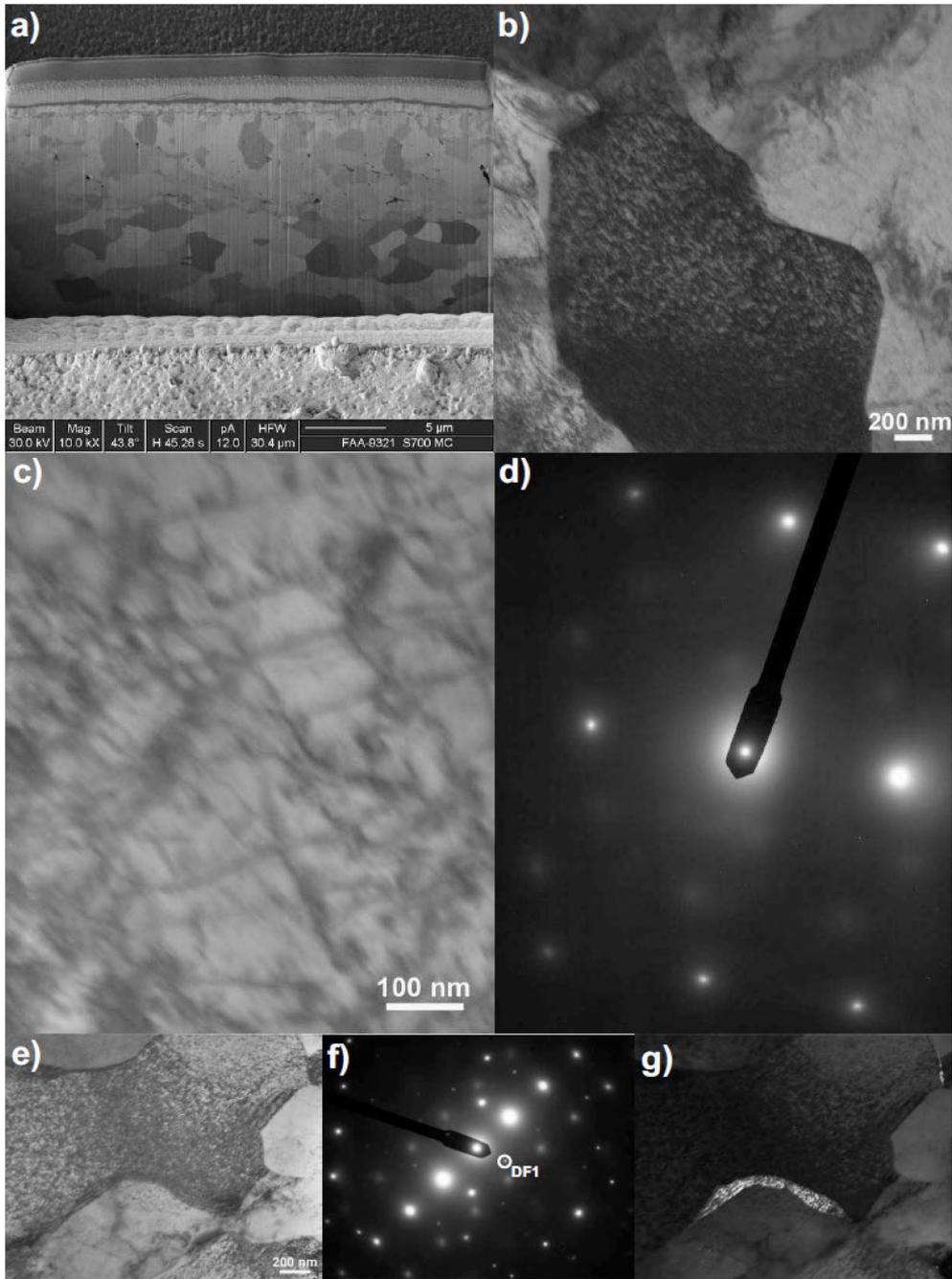


Abbildung 61: TEM-Aufnahme vom S700MC

In Abbildung 61 (a) ist ein FIB-Bild eines Mikro-Querschnitts dargestellt. Dieser Ausschnitt deutet auf verschiedene equiaxiale Körner mit einer variierenden Größe von 1 bis 5 μm hin. Das TEM-Bild einer Lamelle zeigt ein Korn im starken Orientierungskontrast, Abbildung 61 (b). Die Abbildung 61 (c), Versetzungen in einem Ferritkorn (211), ist von einem ungleichmäßigen Kontrast geprägt. Ein möglicher Grund ist die Belegung der Versetzungen mit sehr feinen Ausscheidungen (MX-Phasen). Die Elektronenbeugung in Abbildung 61 (f) zeigt einen weiteren Reflex (DF1). Die Dunkelfeldabbildung in Abbildung 61 (g) belegt, dass dieser Reflex Restaustenit ist.

In der Tabelle 11 sind die verschiedenen Gefügemerkmale beider Güten gegenübergestellt. Der S700MC besteht im Wesentlichen aus equiaxilen Ferritkörnern mit gleichmäßig darin verteilten Versetzungen mittlerer Dichte. Der S690QL weist ein nadel- bzw. lattenförmiges Gefüge auf. Die Versetzungsdichte innerhalb der Latten ist sehr hoch und häufig aufgrund starker innerer Spannungen bei den TEM-Abbildungen im Zweistrahlfall nicht auflösbar.

Im S700MC wurden zwischen den einzelnen Ferritkörnern Säume von Restaustenit nachgewiesen. Im Fall des S690QL können Säume von Restaustenit an den Lattengrenzen vorkommen. Der Nachweis von feinen Carbidausscheidungen beim S700MC konnte nicht erbracht werden. Die feinsten Ausscheidungen des S700MC sind teilweise kleiner als 2 nm [19]. Die Untersuchungen am S690QL belegen, dass Zementitausscheidungen mit einer Größe um 25 nm durch den Herstellungsprozessschritt des Anlassens generiert wurden. In beiden Werkstoffen ordnen sich Ausscheidungen an den Versetzungen an. Dieser Zusammenhang wird im TEM durch einen ungleichmäßigen Kontrast entlang der Versetzungen angedeutet. Im S690QL sind mögliche Ausscheidungen Sondercarbide, z.B. Mo_2C und beim S700MC basieren diese auf Ti und Nb. Ausgehend von den Untersuchungen ist die hohe Festigkeit beider Stahlsorten auf eine Kombination aus einer hohen Versetzungsdichte und einer zusätzlichen Blockierung durch feine Ausscheidungen bzw. Sondercarbide an den Versetzungen zurückzuführen.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Gefügecharakterisierung auf die Interaktion mit Wasserstoff

	Vergütet	thermomechanisch	Wechselwirkung mit Wasserstoff
Korngröße/-verteilung	größer, lattenförmig	kleiner, equiaxilen Ferritkörnern	Wasserstofftransport (5.4) und -trapping (5.5)
Phasenanteile	Restaustenit zwischen Martensitnadeln	Restaustenit zwischen Ferritkörnern	Wasserstofftrapping (5.5)
Ausscheidungscharakteristik	Zementit und Sondercarbide, vereinzelt große Ausscheidungen	sehr feine Ausscheidungen und vereinzelt stark gewachsene Ausscheidungen	Degradation (5.2) und Wasserstofftrapping
Versetzungsdichte	höher	niedriger	Degradation (5.2), Wasserstofftrapping (5.5) und -löslichkeit (5.5.1)

5.1.3 Wärmeeinflusszone

Die Integrität von geschweißten Konstruktionen aus höherfesten FKB ist aus sicherheitsrelevanter und ökonomischer Sicht während der Fertigung und im Betrieb von entscheidender Bedeutung. Die eingehende Beurteilung der strukturellen Zuverlässigkeit von Schweißverbindungen erfordert sowohl die Kenntnis über die mechanisch-technologischen Güterwerte der GWS als auch in der WEZ. Der Bereich der WEZ gehört zum GWS, besitzt durch den Wärmeeintrag während des Schweißprozesses ein unterschiedliches Gefüge und Eigenschaften. Ein starker Fokus liegt auf der GK-WEZ, im Bereich der Schmelzlinie, welche in der Regel die niedrigste Zähigkeit innerhalb der WEZ in höherfesten niedriglegierten Stählen aufweist [131] und auf die angrenzende FK-WEZ. Die ganzheitliche Bestimmung der Integrität von Schweißverbindungen erfordert die Charakterisierung des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften (siehe 5.2.2.1).

Die entsprechenden Proben wurden mit Hilfe des im Kapitel 4.3 dargelegten methodischen Ansatzes mit einer speziell an der BAM entwickelten Anlage zur Simulation geeigneter WEZ thermisch behandelt (Abbildung 39). Die Gemeinsamkeit der beiden Zonen ist der Temperaturbereich oberhalb A_{c3} im Gebiet der vollständigen Austenitisierung. Wang et al. [177] geben an, dass sich die GK-WEZ mit $T_P \gg A_{c3}$ von der FK-WEZ mit $T_P > A_{c3}$ unterscheidet. Typischerweise ist die Verweildauer bei der Spitztemperatur während des Schweißens gering. Die Simulationsexperimente wurden, wie bereits in 4.3 erläutert, mit einer Haltezeit von 2s durchgeführt. Diese Zeit wird auch von Li et al. [244] in den Schweißsimulationsversuchen zur Bestimmung der mechanisch technologischen Güterwerte und zur Charakterisierung des Gefüges zugrunde gelegt.

In den folgenden Abschnitten werden die Veränderungen des Gefüges im S690QL bzw. S700MC in der WEZ dargestellt und erörtert.

5.1.3.1 Analyse der Korngröße in der WEZ

Der lichtmikroskopische Vergleich der GK-WEZ mit der FK-WEZ der beiden Werkstoffe ist in der Abbildung 62 dargestellt. Die zugrunde liegende Spitztemperatur von 1350 °C führt zu einer signifikanten Zunahme der Korngröße im S690QL (Abbildung 62 (a)) im Vergleich zur FK-WEZ, Abbildung 62 (b). Die Autoren in [67-72] stellen ebenfalls fest, dass eine Spitztemperatur oberhalb von 1300 °C das Kornwachstum deutlich ansteigen lässt. Die Absenkung der Spitztemperatur auf 1100 °C in dem wärmebeeinflussten GWS führt in beiden Werkstoffen zu einer Reduzierung des Kornwachstums, siehe Abbildung 62. Die lichtmikroskopische Aufnahme der GK-WEZ in der Abbildung 62 (c) des S700MC weist auf eine geringere Korngröße im Vergleich zur GK-WEZ des S690QL, Abbildung 62 (a), hin. Ebenfalls zeichnet sich in der FK-WEZ des S700MC (Abbildung 62 (d)) eine vergleichsweise kleinere Korngröße ab.

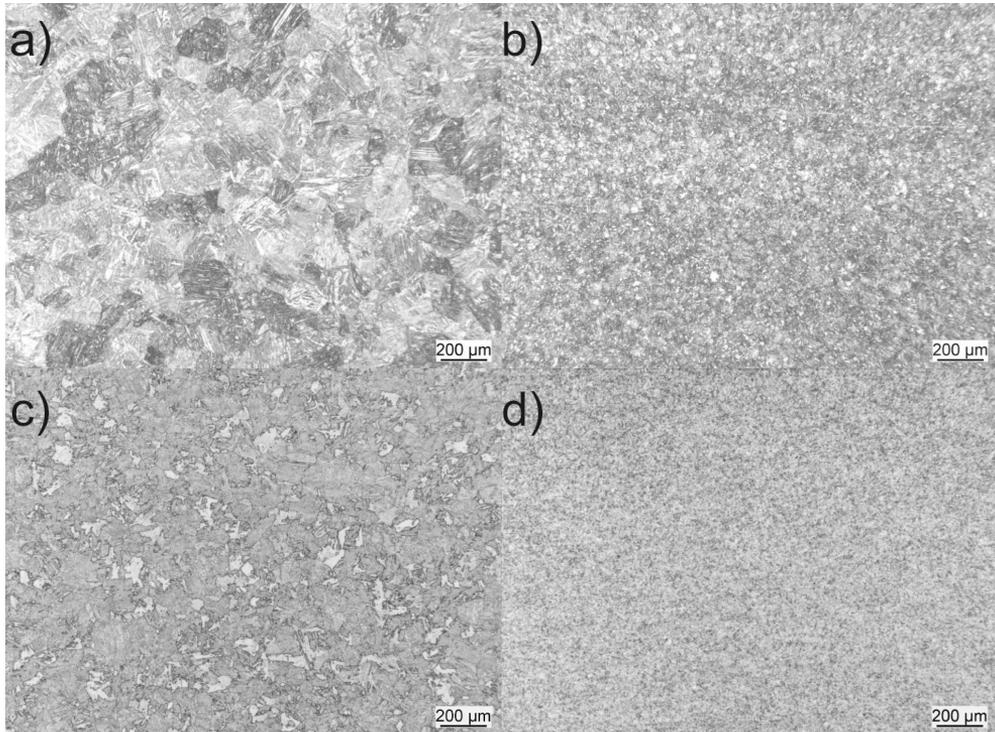


Abbildung 62: Vergleich Korngröße der GK-WEZ S690QL (a) und S700MC (c) bzw. FK-WEZ S690QL (b) und S700MC (d)

Das thermodynamische Wachstum der Körner ist stark abhängig zum einen von der Spitztemperatur und zum anderen von der Verweildauer bei dieser Temperatur, Abbildung 63. Die beiden oberen Diagramme belegen das Kornwachstum in der GK-WEZ für den S690QL und S700MC in Abhängigkeit von der Zeit (Verweildauer). Der Schweiß-Temperatur-Zyklus erhöht die Korngröße des S690QL von $10\ \mu\text{m}$ im GWS auf $100\ \mu\text{m}$ in der GK-WEZ, siehe Abbildung 63. Die Zunahme der Haltezeit von 2 s auf 80 s bewirkt einen weiteren deutlichen Anstieg der Korngröße von circa $100\ \mu\text{m}$ auf über $500\ \mu\text{m}$ in der GK-WEZ des S690QL.

Die Korngrößenentwicklung des S700MC zeigt in der GK-WEZ einen Anstieg der Korngröße von $7\ \mu\text{m}$ im GWS auf über $50\ \mu\text{m}$ in der GK-WEZ. Eine Zunahme in der Haltezeit von 2 s auf 80 s führt zum Anstieg der Korngröße von $50\ \mu\text{m}$ auf circa $150\ \mu\text{m}$.

Die hohe Temperaturstabilität des S700MC in der GK-WEZ bei einer Spitztemperatur von $1350\ ^\circ\text{C}$ zeigt sich durch einen erheblich niedrigeren Anstieg der Korngröße mit Verlängerung der Haltezeit, vergleiche Abbildung 63. Abgeleitet aus den Erläuterungen in 2.2 belegt dieser aufgrund seiner thermomechanisch hergestellten Mikrostruktur bzw. seiner Ausscheidungen von $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ und $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{C}, \text{N})$ eine sehr hohe thermodynamische Stabilität gegenüber einem Kornwachstum in der GK-WEZ [79, 80].

Die Absenkung der Spitztemperatur auf $1100\ ^\circ\text{C}$ in der FK-WEZ bewirkt einen deutlich niedrigeren Anstieg der Korngröße in beiden Güten, siehe Abbildung 63.

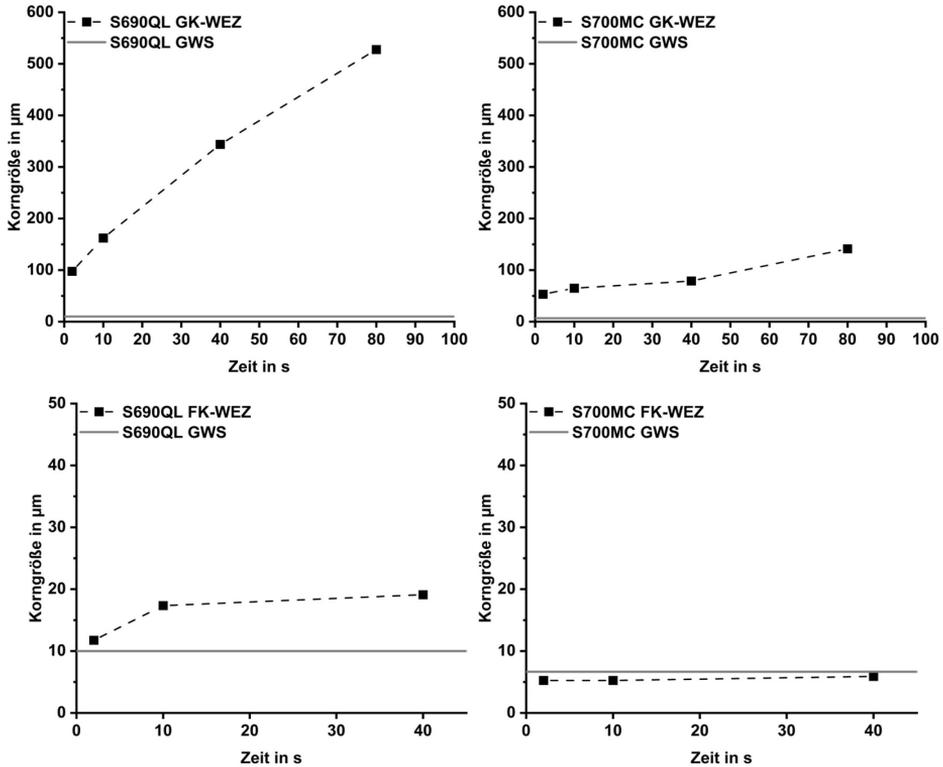
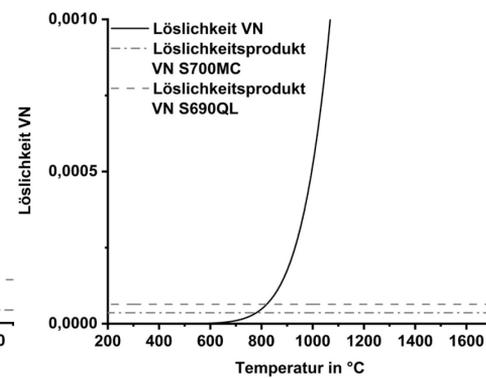
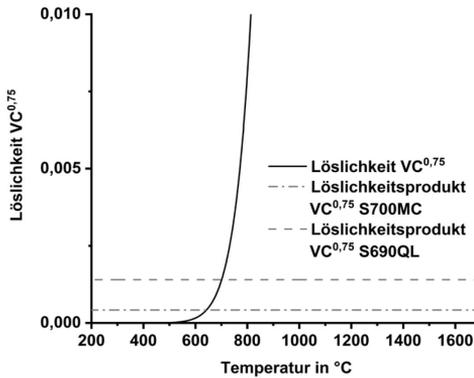
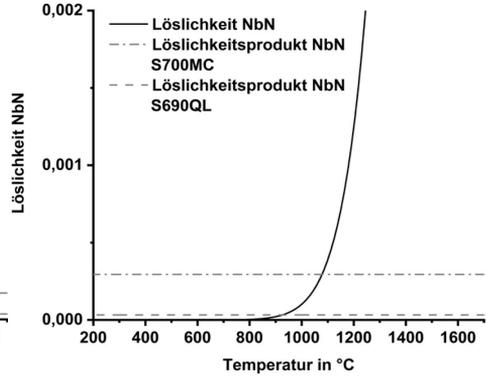
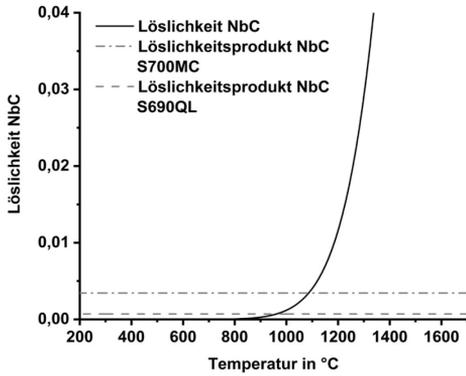
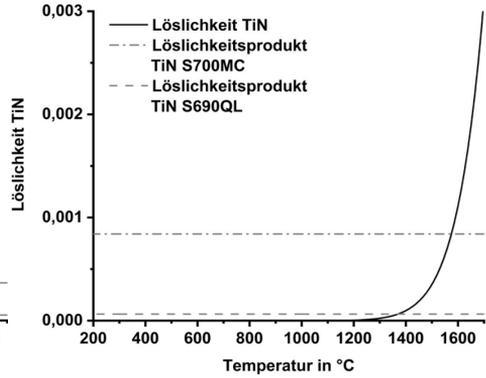
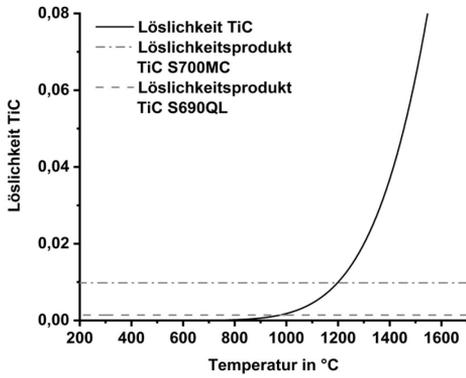


Abbildung 63: Vergleich der Korngrößen in der GK-/FK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der Haltezeit

Die Korngröße der FK-WEZ des S690QL steigt gegenüber dem GWS marginal an. Eine Verlängerung der Haltezeit auf 40s führt zu einer Kornvergrößerung um circa 50 % auf 20 µm. Bemerkenswert ist die außerordentlich hohe Temperaturstabilität bezüglich des Kornwachstums des S700MC bei einer Spitzentemperatur von 1100 °C. Die Korngröße bleibt nahezu unverändert auf dem Niveau des GWS. Entgegen einiger Literaturhinweise und Angaben von Autoren ist eine Temperatureinwirkung von 1100 °C offensichtlich noch der Feinkornzone zuzuordnen.

5.1.3.2 Analyse der Löslichkeitsprodukte in Abhängigkeit der Temperatur

Es wurde anhand der chemischen Zusammensetzung die Wirkung auf das Kornwachstum über die Löslichkeitsprodukte der beiden Werkstoffe betrachtet. Die Auswertung der Löslichkeitsprodukte in Abhängigkeit der Temperatur ermöglicht die Analyse des Auflörens der MX Phasen in der WEZ bzw. deren Stabilität. Die Berechnung die jeweiligen Löslichkeitsprodukte verschiedener MX-Phasen erfolgte auf Basis der chemischen Zusammensetzung in Tabelle 6 (Kapitel 4.1) und mittels der Gl. 1 im Abschnitt 2.1, siehe Abbildung 64. Dargestellt sind die Produkte für die Carbide bzw. Nitride. Das Löslichkeitsprodukt des TiC signalisiert im Vergleich zum NbC und VC die höchste thermische Stabilität. Der Beitrag zur Stabilisierung der Korngröße durch VC ist vergleichsweise gering[76]. Temperaturen oberhalb von 900 °C bringen die VC in Lösung. Die metallurgische Wirkung des Vanadiums bezüglich der Ausscheidungsverfestigung ist im S700MC vergleichsweise gering. Der Legierungsanteil im S700MC ist mit 0,006 Gew.-% gegenüber 0,01 Gew.-% im S690QL signifikant geringer.



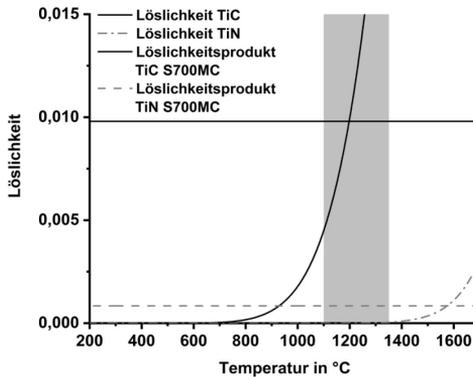


Abbildung 64: Vergleich der einzelnen Löslichkeitsprodukte der Ausscheidungen im S690QL und S700MC

Dies verdeutlicht das Löslichkeitsprodukt des VC in der Abbildung 64, in welchem das des S690QL oberhalb des S700MC liegt. Eine Anlassbehandlung um 600 °C führt im Vergütungsstahl zu einer Härtung des Stahls durch die Bildung feiner Ausscheidungen von VC-Phasen in der Matrix. Diese sind dicht angeordnet und behindern bewegliche Versetzungen, was wiederum zur Verfestigung führt [34]. Einen Beitrag zur Stabilisierung der Korngröße des S700MC tragen die Nb(C, N)-Ausscheidungen bei. Der S700MC ist um Faktor 10 höher legiert an Nb mit 0,05 Gew.-% im Vergleich zu 0,005 Gew.-% im S690QL. Die Löslichkeitsprodukte des Nb mit C und N spiegeln das in der Abbildung 64 wider. Anhand dieser Diagramme lässt sich die wesentlich höhere Stabilität der Korngröße bis 1100 °C aufgrund der Nb(C, N)-Ausscheidungen, welche in hoher Anzahl durch den thermomechanischen Herstellungsprozess des S700MC im Gefüge vorliegen, erkennen. Yoshie et al. [247] bestätigen, dass Nb das Kornwachstum während der Erwärmung sowohl durch die Nb-Ausscheidungen als auch durch in Lösung gegangenes Nb hemmt. Der im Vergleich zur GK-WEZ des S690QL signifikant höhere Widerstand der GK-WEZ des S700MC gegenüber einer Kornvergrößerung liegt in der metallurgischen Wirkung der Ti(C, N)-Ausscheidungen. In Abbildung 64, im Diagramm für die Löslichkeit der TiN-Ausscheidungen, wird dieser Zusammenhang deutlich, dass diese Ausscheidungen jenseits von 1500 °C in Lösung gehen und dadurch eine feste Phase in der Schmelze bilden [23, 35]. Die vergleichende Darstellung der Löslichkeiten des S700MC im grau markierten Bereich (1100 °C bis 1350 °C) in der Abbildung 64 verdeutlicht die hemmende Wirkung der Ti(C, N) in der FK-WEZ. Eine Zunahme der Spitztemperatur führt dazu, dass die TiC in Lösung gehen und die Hemmung auf das Kornwachstum abnimmt. Einzig die stabilen TiN-Ausscheidungen wirken weiterhin stark hemmend. In [23] bilden die Produkte TiN bzw. VC die Grenzkurven, wodurch die verschiedenen Stabilitäten der MX-Phasen charakterisiert sind. Die Löslichkeits sprünge während der Gitterumwandlung erzeugen eine abnehmende Löslichkeit mit fallender Temperatur, wodurch eine Ausscheidung initiiert wird [23].

5.1.3.3 Analyse der Phasenanteile in der WEZ

GK-WEZ

Zusammengefasst erfolgt eine Niederschlagsfärbung der unedleren anodischen Bereiche des Ferrits. Gefügebereiche, welche hell bzw. weiß oder nicht gefärbt sind, weisen auf Martensit oder Restaustenit hin. Eine Verschiebung der Farbbereiche ins bräunliche bzw. Braune deutet auf ein Zwischenstufengefüge (bainitisch) hin. Die bläuliche Niederschlagsfärbung signalisiert ferritische Bereiche. Darüber hinaus weisen Carbide eine Nichtfärbung auf.

Die Abbildung 65 (a) zeigt die Ätzung der GK-WEZ des S690QL mit einer $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s. Deutlich erkennbar sind die Anteile heller Bereiche, welche auf martensitische Bereiche hinweisen. Die braunen bis dunkelbraune Bereiche deuten auf bainitische Bestandteile hin. Es sind nur wenige ferritische Zonen in der Abbildung 65 (a) anhand einzelner Bläulich-gefärbter Bereiche identifizierbar. Insgesamt besitzen die Proben mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 8s ein stark aufgehärtetes Gefüge, welches auf eine überwiegend martensitische Gefügestruktur hinweist.

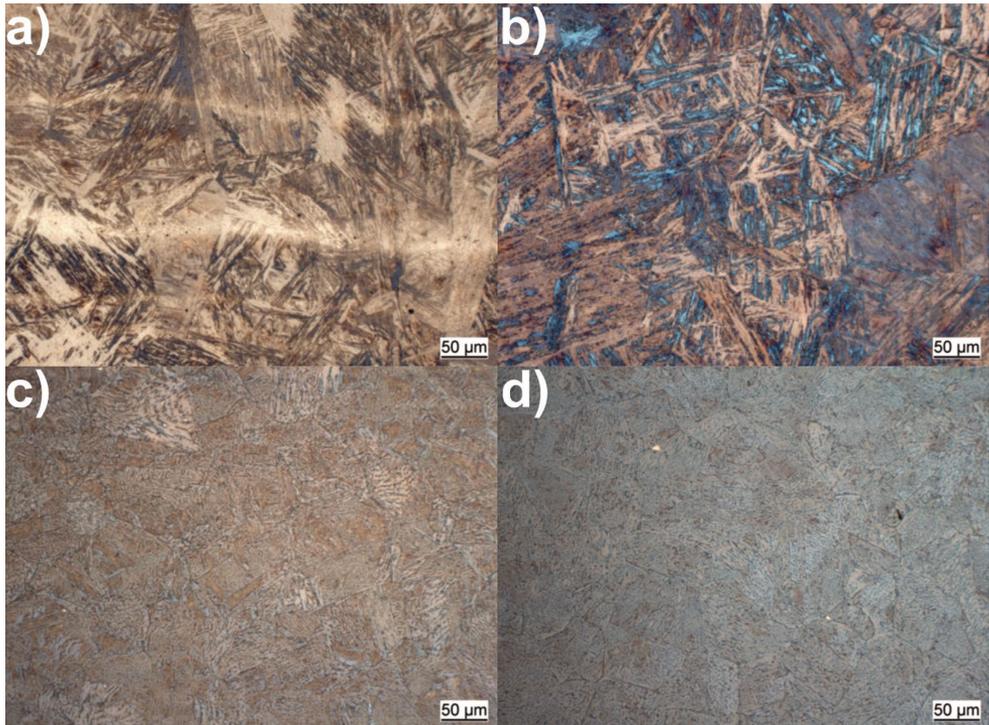


Abbildung 65: Klemm-Ätzung S690QL GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (a) und GK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (b); LePera-Ätzung S700MC GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (c) und GK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (d)

Der Härteverlauf in der Abbildung 66 belegt die starke Aufhärtung im Vergleich zum S690QL-GWS. Die Härte steigt von circa 275 HV0,5 auf über 400 HV0,5 an. Die Härteversuche mit HV0,5 decken sich mit den Ergebnissen von Zhang [30]. Zhang [30] ermittelte in drei leicht abweichend legierten S690QL einen Härtewert im GWS von circa $270 \text{ HV}_{10} \pm 5 \text{ HV}_{10}$. Falkenreck et al. [248] ordnen den Härtebereich 400-420 HV₁₀ in einem vergüteten höherfesten Stahl der martensitischen Gefügestruktur zu. Eine Modellvorstellung zur Berechnung der Martinsithärte bzw. Bainithärte liefern die Autoren Düren [249] bzw. Yurioka [250]. Nach diesen Berechnungsvorschriften ergibt sich eine Martensithärte von jeweils 417 HV₁₀. Dieser Wert und der gemessene haben eine gute Übereinstimmung mit einem S-ZTU-Schaubild des S690QL bei einer verwendeten Spitztemperatur von 1350 °C.

Eine Erhöhung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8s auf 15s führt zu einer Zunahme ferritischer Bereiche (ferritisch/bainitisch) und einer Abnahme martensitischer Bestandteile, siehe Abbildung 65 (b). Deutlich zu sehen ist die Verschiebung der kathodischen Bereiche hin zu einem höheren Anteil

anodischer Bereiche (stärkere bläuliche Niederschlagsfärbung). In diesem Gefüge überwiegt ein hoher Anteil aus Zwischenstufengefüge, wobei der martensitische Anteil abnimmt. Die Verschiebung der einzelnen Gefügephasen im S690QL im Bereich der beiden $t_{8/5}$ -Zeiten 8s bzw. 15s verdeutlicht sich am Härteverlauf in der GK-WEZ, siehe Abbildung 66. Die Abnahme der Härte beträgt über 50 HV_{0,5} von 8s auf 15s und charakterisiert eine Verschiebung vom martensitischen Anteil hin zum Zwischenstufengefüge (bainitisch). Mit steigender Abkühlzeit findet eine kontinuierliche Verschiebung des martensitischen Gefüges zu einem reinen bainitischen Gefüge statt. Die kalkulierte Bainithärte gemäß Düren [249] bzw. Yurioka [250] liegt bei 225 HV₁₀ bzw. 222 HV₁₀. Auch diese Daten decken sich mit dem S-ZTU des S690QL. Eine mögliche Zuordnung zum Zwischenstufengefüge kann aufgrund der Härte von circa 340 HV_{0,5} vorgenommen werden. Die Autoren in [248] identifizieren die Abnahme in der Härte von 400 HV (martensitisch) auf 335 HV mittels Dilatometerversuchen und lichtmikroskopischen Untersuchungen mit der zunehmenden Ausprägung der bainitischen Gefügestruktur. In Schweißungen wurde in der WEZ (GK-WEZ) ein maximaler Härtewert von circa 330 HV₁₀ mit einer gemessenen $t_{8/5}$ -Zeit von 15s ermittelt. Zhang[30] schlussfolgert ebenfalls, dass die Mikrostruktur der GK-WEZ mit $t_{8/5}$ -Zeit 15s bainitisch/martensitisch ist. In [73] wird ein Phasenverhältnis von 70 zu 30 (Martensit/Bainit) bzw. eine Härte von 319 HV₁₀, unter der Verwendung folgender Randbedingungen angegeben: Spitzentemperatur von 1350 °C und eine $t_{8/5}$ -Zeit von 20s. Die Ergebnisse sind mit den Untersuchungen an realen Schweißnähten von Zhang [30] konform.

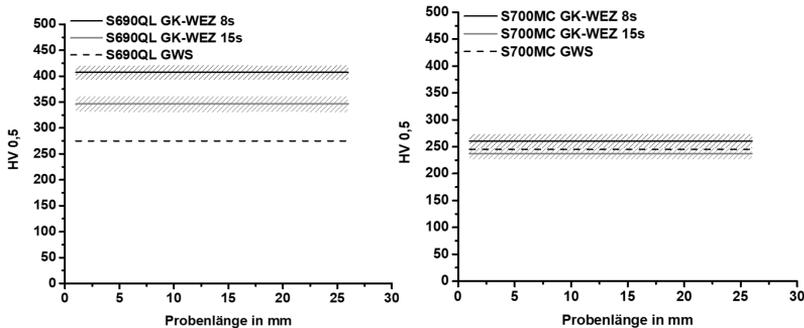


Abbildung 66: Gemittelter Härteverlauf in der GK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit

Die Ätzung nach Klemm beim S700MC zeigt keine signifikanten Unterschiede in der Ausprägung der Phasen. Die Unterschiede in der Härte beim S700MC zwischen den beiden Abkühlzeiten sind nicht stark ausgeprägt. Eine weitere Schwierigkeit in der Differenzierung der Gefügebestandteile, insbesondere das ferritische/bainitische Gefüge, ist der vergleichsweise niedrige Kohlenstoffanteil im S700MC. Die Identifizierung der edleren kohlenstoffreichen Phasen ist im Vergleich zum S690QL deutlich komplizierter. Die Kombination mehrerer Ätztechniken, in diesem Fall nach LePera, erwies sich als zielführend. Für eine Differenzierung des Gefüges im S700MC zwischen den Abkühlzeiten wurde auf eine Ätzung nach LePera zurückgegriffen. In der Abbildung 65 verdeutlichen (c) und (d) die unterschiedliche bläuliche Niederschlagsfärbung zwischen den beiden Abkühlzeiten und deutet auf eine Verschiebung der Gefügebestandteile hin. Im Wesentlichen besteht die GK-WEZ mit 8s Abkühlzeit aus einer bainitischen Gefügestruktur. Es ist eine Überlagerung von Bainit mit niedriggekohltem Martensit. Górká [81] gibt an, dass das Gefüge im Fall von hohen Abkühlraten Anteile von unterem Bainit enthält. Die ermittelte Härte von 260 HV_{0,5} (Abbildung 66) liegt nur

unwesentlich oberhalb des GWS und kennzeichnet eine signifikant niedrigere Neigung der Aufhärtung in der GK-WEZ im Vergleich zum vergüteten FKB. Die ermittelte Härte deckt sich mit den Resultaten von Górká [81]. Dieser untersuchte ebenfalls einen S700MC und ordnet dem Bereich von 3s bis 10s Abkühlzeit eine Härte von 264 HV1 bis 250 HV1 zu. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in der Arbeit von Krysl et al. [251] wider. Dieser hat Untersuchungen zum Umwandlungsverhalten in der WEZ des S700MC durchgeführt. Darin sind die Schweiß-ZTU-Schaubilder für zwei Spitzentemperaturen (1300 °C und 1000 °C) abgebildet. Die Autoren haben einen Härtewert von 262 HV10 bei einer $t_{8/5}$ -Zeit von 8s ermittelt und er ist somit fast deckungsgleich mit dem hier ermittelten Wert von 260 HV0,5. Auf Basis des S-ZTU in der Arbeit von Krysl et al. [251] besteht das Gefüge nahezu aus oberem bzw. unterem Bainit und circa 10 % sind martensitisch.

Ein höherer Wärmeeintrag führt zur Erweiterung der WEZ und das Gefüge ist geprägt vom oberen Bainit, sowie von einem möglichen Deltaferrit und lamellarem Ferrit [79]. Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 15s bildet eine bainitische/ferritische Struktur aus. Dies bestätigt auch die LePera-Ätzung, welche einen bainitischen/ferritischen Anteil belegt, Abbildung 65 (d). Eine weitere Steigerung der Abkühlzeit würde eine Verschiebung der Gefügestruktur in Richtung ferritisch/bainitisch bedeuten. Die Härte fällt vergleichsweise geringfügig auf circa 240 HV0,5 ab. Die relativ geringe Absenkung der Härte bei einer Erhöhung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 15s wurde ebenfalls von Górká [81] nachgewiesen. Der Autor ermittelt eine Härte von 249 HV1 bei 15s Abkühlzeit. Zu einem sehr ähnlichen Wert kommen die Autoren in [251] von 239 HV10 bei 15s $t_{8/5}$ -Zeit. Darin wird das Gefüge größtenteils charakterisiert durch Bainit (oberer) und vereinzelt unterer Bainit bzw. Martensit.

Tabelle 12: Vergleich Härte HV0,5 GK-WEZ für S690QL bzw. S700MC

Güte	GWS	GK-WEZ	
		$t_{8/5}$ -Abkühlzeit	
		8s	15s
S690QL	275 HV0,5	410 HV0,5 → martensitisch	350 HV0,5 → bainitisch/martensitisch
S700MC	250 HV0,5	260 HV0,5 → bainitisch	240 HV0,5 → bainitisch/ferritisch

FK-WEZ

Die Analyse der FK-WEZ zeigt auf, dass der vergütete S690QL und der S700MC stark unterschiedlich von ihrer chemischen Zusammensetzung/Herstellung geprägt sind. Einen Vergleich der beiden FK-WEZ ist in der Abbildung 67 dargestellt. Die Ätzung der FK-WEZ des S690QL lässt ebenfalls auf ein sehr stark aufgehärtetes Gefüge schließen. Es sind überwiegend martensitisch/bainitische mit vereinzelt noch ferritischen/bainitischen Anteilen identifizierbar. Die Absenkung der $t_{8/5}$ -Zeit von 15s auf 8s härtes das Gefüge in der FK-WEZ, unabhängig von der Korngröße, analog zur GK-WEZ auf. Der Härteverlauf der FK-WEZ-8s des S690QL, in der Abbildung 68, liefert im Mittel ein ähnliches Härteniveau von 406 HV0,5, vgl. Abbildung 66. Die Streuung der Härteverläufe in der FK-WEZ des S690QL (Abbildung 68) wird durch die Feinkörnigkeit bzw. die Verteilung der Gefügephasen hervorgerufen. Nachweislich für die Ausbildung der Gefügephasen beim vergüteten S690QL ist die $t_{8/5}$ -Abkühlzeit, welche die Umwandlung auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung steuert. Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit auf 15s reduziert den martensitischen Anteil signifikant und erhöht den bainitischen Anteil. Das abgesenkte Härteniveau auf eine mittlere Härte von 340 HV0,5 verdeutlicht die Verschiebung der Anteile beider Gefügephasen, siehe Abbildung 68.

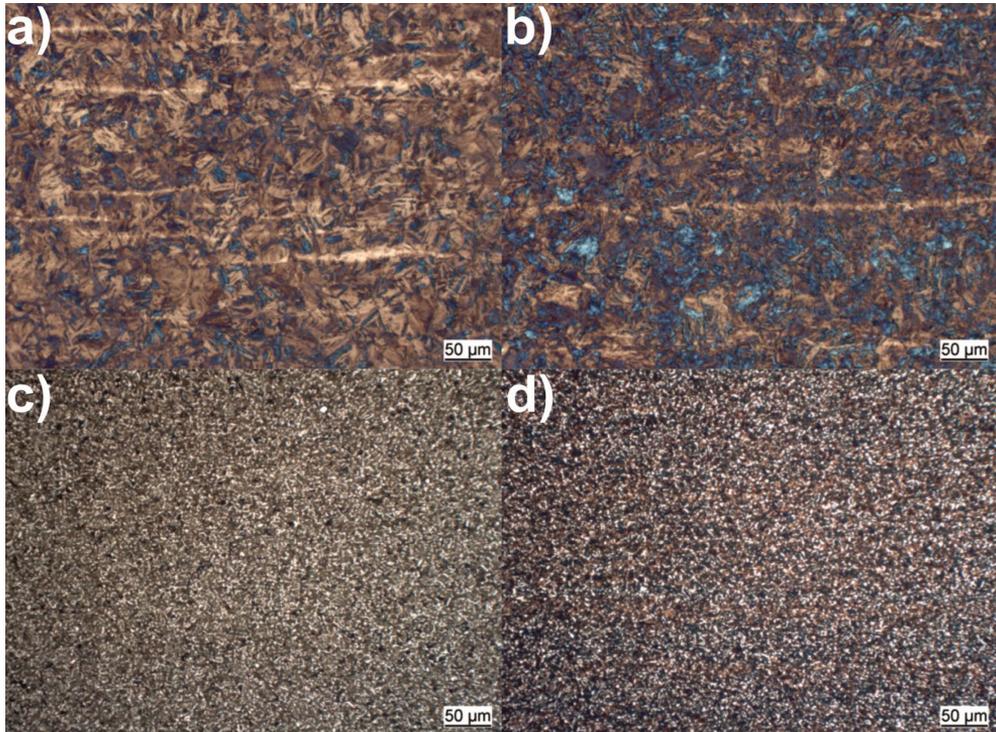


Abbildung 67: Klemm-Ätzung S690QL FK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (a) und FK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (b); LePera-Ätzung S700MC FK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (c) und FK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (d)

Aus der Abbildung 67 (c) bzw. (d) kann die Phasenausbildung der FK-WEZ des S700MC mit 8s (c) und 15s (d) entnommen werden. Aus der niedrigeren Abkühlzeit resultiert ein bainitisches/ferritisches Gefüge (beige bzw. grau). Im Fall der FK-WEZ des S700MC ist die Härte im Vergleich zum GWS deutlich gesunken. Die FK-WEZ mit niedrigerem Energieeintrag ($t_{8/5}$ -Zeit 8s) fällt auf eine mittlere Härte von 210 HV_{0,5}, Abbildung 68.

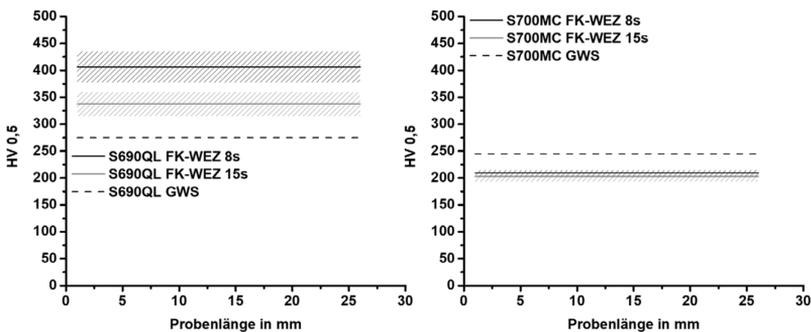


Abbildung 68: Gemittelter Härteverlauf in der FK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit

Dieses Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen an realen Schweißnähten eines thermomechanisch hergestellten Stahls von Pirinen [73], wobei ebenfalls eine Härte von circa 210 HV

in der FK-WEZ ermittelt wurde. Krysl et al. [251] messen eine Härte von 229 HV10 und beschreiben eine 60/40 Verteilung. Die bainitische Phase setzt sich aus dem unteren und oberen Bainit zusammen. Demnach ist das Gefüge noch bainitisch/ferritisch. Die Anhebung der Spitztemperatur auf 1100 °C führt zu einer verstärkten Auflösung der Ausscheidungen in der Matrix. Eine Zunahme der Abkühlzeit auf 15s erzeugt eine ferritische/bainitische Struktur. Der Härtewert fällt im Mittel auf 203 HV0,5 ab, Abbildung 68. Es kann eine Verteilung von jeweils 50 % angenommen werden. Eine gute Übereinstimmung liefert Krysl et al. [251] auf Basis eines S-ZTU mit einer gemessenen Härte von 213 HV10 bei einer Spitztemperatur von 1000 °C. Insgesamt führt eine Absenkung der Spitztemperatur des S700MC zu einer Verschiebung der Gefügephasen [251]. Eine Temperatur von 1000 °C bildet einen vergleichsweise niedrigen martensitischen Anteil unterhalb von 10s $t_{8/5}$ -Zeit [251]. Daraus abgeleitet ist die Neigung zur Aufhärtung im Vergleich zum vergüteten S690QL sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ niedriger, siehe Tabelle 13. Die Autoren in [251] stellen fest, dass bei einer Absenkung der Spitztemperatur vom Bereich der GK-WEZ in die Zone der FK-WEZ eine Zunahme der Ferritbildung stattfindet, wodurch das resultierende Gefüge eine geringere Härte vorweist. Bracke et al. [252] belegen ebenfalls an einer MAG-geschweißten Naht aus dem S700MC die Abnahme ausgehend von der GK-WEZ in den Bereich der FK-WEZ.

Tabelle 13: Vergleich Härte HV0,5 FK-WEZ für S690QL bzw. S700MC

Güte	GWS	FK-WEZ	
		$t_{8/5}$ -Abkühlzeit	
		8s	15s
S690QL	275 HV0,5	406 HV0,5 → martensitisch	340 HV0,5 → bainitisch/martensitisch
S700MC	250 HV0,5	210 HV0,5 → bainitisch/ferritisch	203 HV0,5 → ferritisch/bainitisch

Die Ansätze einer lichtmikroskopischen Untersuchung der Ausscheidungen in der WEZ ist in der Abbildung 69 am Beispiel des S700MC dargestellt.

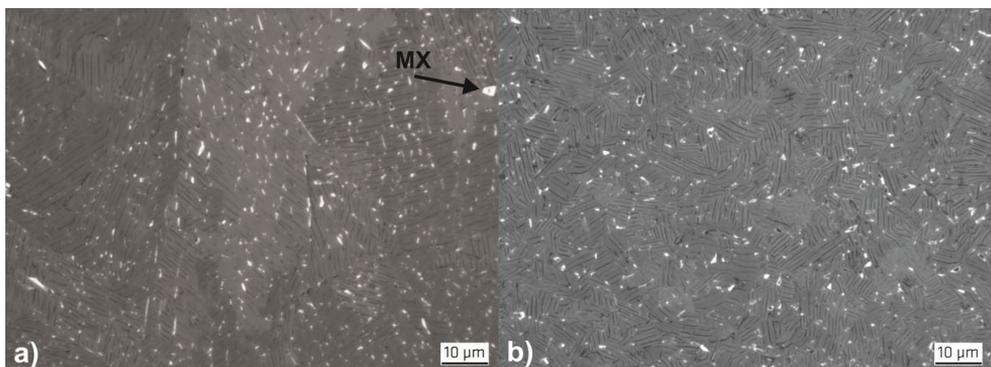


Abbildung 69: Klemm Ätzung zum Nachweis der Ausscheidungen in der GK-WEZ und FK-WEZ des S700MC

Der geführte Carbidnachweis wurde mit einer Klemmätzung durchgeführt. Infolgedessen bleiben Restaustenit und Carbide weiß (hell). In der Abbildung 69 (a) ist bspw. eine MX-Phase markiert. Aufgrund ihrer Form, Größe und vorangestellten Untersuchungen handelt es sich mit hoher

Wahrscheinlichkeit um eine Ausscheidung in Form von TiN. Die beiden Bilder (a) und (b) in der Abbildung 69 deuten auf Ausscheidungen sowohl im Korn als auch an den Korngrenzen hin. Die Vielzahl an Ausscheidungen mit unterschiedlicher Größe, hervorgerufen durch die Schweiß-Temperatur-Zeit-Simulation, bietet die Möglichkeit des lichtmikroskopischen Ausscheidungsnachweis.

Im vergüteten S690QL steigt die Härte signifikant in der GK-WEZ an. Es ist davon auszugehen, dass der Bereich unmittelbar zur Schmelzlinie stark diffusionslos umklappt und dadurch deutlich aufhärtet. Der höhere Kohlenstoffgehalt begünstigt die Bildung einer stark martensitischen Gefügestruktur bei $t_{8/5}$ -Zeiten unterhalb von 10s. Eine Stabilisierung der Korngröße findet weder in der FK- noch in der GK-WEZ des S690QL statt. Mit steigender Spitztemperatur und/oder einer zunehmenden Verweildauer ist mit einem ausgeprägten Kornwachstum, insbesondere im Temperaturbereich der GK-WEZ, zu rechnen. Mit zunehmender $t_{8/5}$ -Abkühlzeit sinkt der martensitische Gefügeanteil und infolgedessen die Härte signifikant, unabhängig von der maximalen Spitztemperatur. In Schweißnähten ist mit einer Abnahme der Härte ausgehend von der GK-WEZ, über die FK-WEZ, über den teilaustenitisierten Bereich hin zur Anlasszone (Erweichungszone) zu rechnen[73]. Bedingt durch den Schweißprozess, wird mit zunehmendem Abstand von der Wärmeeinbringung (Schweißnaht) die Abkühlrate abfallen. Die verbleibende Wärme, ausgehend unterhalb der vollständigen Austenitisierung, führt zu einem Anlassen des GWS. Im direkten Vergleich härtet der thermomechanisch hergestellte S700MC in der GK-WEZ weniger auf. Der abgesenkte Kohlenstoffgehalt reduziert deutlich die Ausprägung eines kohlenstoffreichen Martensits. Primär erstarrt der S700MC bainitisch bei niedriger $t_{8/5}$ -Zeit.

Beide Stähle, unabhängig ob vergütet oder thermomechanisch, sind charakterisiert durch einen Bereich des Erweichens mit zunehmendem Abstand zur Schweißnaht. Nichtsdestotrotz ist die Gefahr einer wasserstoffunterstützten Rissbildung, insbesondere Kaltrissbildung, in der WEZ stark ausgeprägt. Bedingt durch die erörterten Zusammenhänge der Gefügeausbildung, bspw. Grad der Aufhärtung in der GK-WEZ, ist mit einer reduzierten Dehnung zu rechnen.

5.2 Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff

Eine Wasserstoffeinbringung über das Schweißgut führt durch Diffusionsprozesse zu einem Wasserstofftransport in die unmittelbare GK- bzw. auch in die FK-WEZ. Aufgrund der örtlichen und zeitlichen Entwicklung einer Wasserstoffdiffusion aus dem Schweißgut heraus, ist zuerst mit einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff in der GK-WEZ zu rechnen. Aus der Literatur geht hervor, dass die Wirkung des Wasserstoffs primär die Duktilität im Vergleich zur Festigkeit signifikant verschlechtert. Die Stärke der Degradation der mechanisch technologischen Güterwerte durch Wasserstoff, insbesondere die Unterschiede zwischen vergütet und thermomechanisch, werden in diesem Kapitel am GWS und in der WEZ diskutiert. Anhand von Zugversuchen wird die unterschiedliche Wirkung des Wasserstoffs auf die mechanisch-technologischen Güterwerte im Detail erläutert. Zunächst wird das Verhalten der beiden GWS analysiert. Anschließend werden die schweißsimulierte Grobkorn- und Feinkornzone analysiert. Ein Schwerpunkt dabei ist die Analyse einer unterschiedlichen Wärmeführung über die Veränderung der $t_{8/5}$ -Zeit. Die gesamtheitliche Übertragbarkeit der einzelnen Analysen erfolgt im Kapitel 5.3.

5.2.1 Grundwerkstoff

Die Wechselwirkung der mechanischen Eigenschaften in beiden höherfesten FKB mit Wasserstoff wurde durch die Analyse der Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt. Die einzelnen Werkstoffe und

im weiteren Verlauf die WEZ werden auf den Einfluss des Wasserstoffs auf die mechanisch-technologischen Güterwerte untersucht. Dies beinhaltet in den folgenden Abschnitten die systematische Analyse zur Wirkung des Wasserstoffs auf die Streckgrenze, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Brucheinschnürung.

Abgeleitet aus den Erläuterungen im Kenntnisstand zur Verfestigung (2.3.1) ist eine Zunahme der Streckgrenze und Zugfestigkeit mit steigender Wasserstoffkonzentration nachweisbar, Abbildung 70. Ausgehend vom wasserstofffreien Zustand zeigen sowohl der S690QL als auch der S700MC eine Erhöhung der 0,2 %-Dehngrenze bzw. Streckgrenze mit steigender Wasserstoffkonzentration. Der S690QL weist einen leicht höheren Anstieg im Streckgrenzenzuwachs auf. In der Arbeit von Zimmer [7, 88] wird dieser Anstieg mit der Wasserstoffkonzentration am Beispiel eines S690Q festgestellt. Ausgehend vom Kenntnisstand in 2.3.1 zur Plastizitätstheorie wurde abgeleitet, dass die Versetzungsbewegung durch Wasserstoff deutlich verzögert ist bzw. sogar vollständig blockiert sein kann [110]. Dies führt durch andere interstitiell gelöste Atome zu einem Anstieg der Streckgrenze, vergleichbar eines hardening effects. Die hohe Versetzungsdichte des S690QL erzeugt möglicherweise eine stärkere Wechselwirkung mit dem gelösten Wasserstoff und blockiert bzw. verlangsamt die Versetzungsbewegung [110]. Dabei kann der Wasserstoff, welcher interstitiell gelöst ist, eine ähnliche Wirkung zur Festigkeitssteigerung ausüben wie die Elemente C und N. Zusätzlich wird metallurgisch ein Trappen des Wasserstoffs an den Versetzungen angenommen, wodurch sich die kritische Schubspannung für die Versetzung erhöht und dadurch makroskopisch die Streckgrenze erhöht wird. Es findet eine Verschiebung der einsetzende Plastifizierung im Übergangsbereich von elastisch zu plastisch statt. Die Zunahme an Mischkristallverfestigung, durch den höheren Kohlenstoffgehalt, und die Umwandlungshärtung mit einer hohen resultierenden Versetzungsdichte im S690QL bewirken den größeren Anstieg der Streckgrenze im Vergleich zum S700MC.

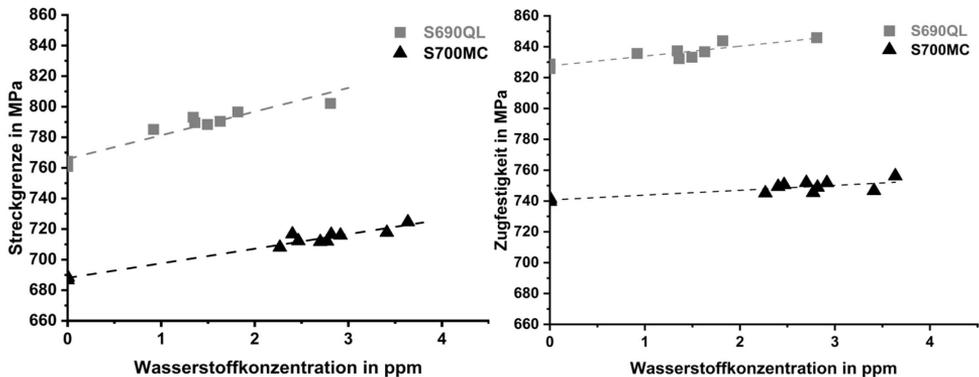


Abbildung 70: Veränderung der Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in beiden GWS

Darüber hinaus geht aus dem rechten Diagramm in der Abbildung 70 ein Anstieg der Zugfestigkeit in beiden Stählen hervor. Nachweislich wird das metallurgische Verhalten jenseits des plastischen Bereichs bis hin zur Zugfestigkeit beeinflusst. Dieser Effekt wurde auch von Zimmer [7, 88] im GWS und zusätzlich im Schweißgut, aber nicht in der WEZ, nachgewiesen. Dieser Zusammenhang wird im Kapitel 5.2.2 ausführlicher erörtert. Die Zunahme in der Zugfestigkeit ist im S690QL marginal stärker ausgeprägt. Die beiden Diagramme in der Abbildung 70 belegen einen stärkeren Zuwachs in der Fließgrenze gegenüber der Zugfestigkeit.

Das Dehnungsverhalten beider Werkstoffe wurde anhand der Bruchflächen bewertet. In der Abbildung 71 ist die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration dargestellt. Die Abnahme des plastischen Dehnungsvermögens über den Prüfbereich wird durch die Bruchdehnung charakterisiert. Anhand der Abnahme der Bruchdehnung wird die gleichmäßige Dehnung über den Prüfbereich mit steigender Wasserstoffkonzentration eingeschränkt.

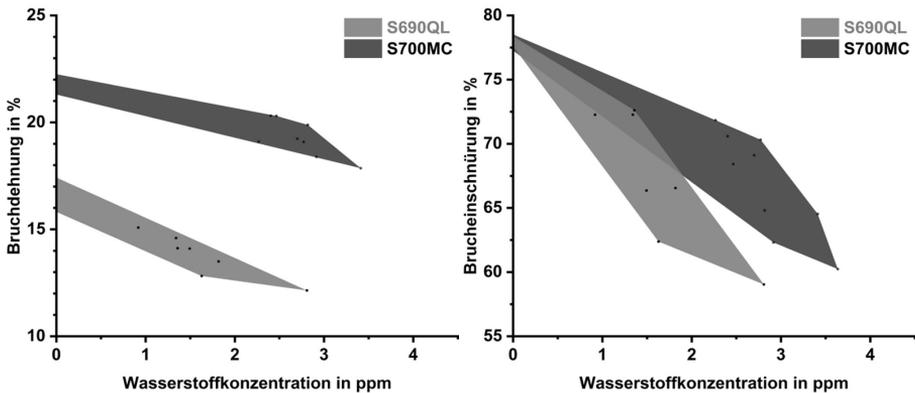


Abbildung 71: Abnahme der Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Gegenüber der Bruchdehnung wird die gute Brucheinschnürung von über 75 % in beiden Güten mit steigender Wasserstoffkonzentration ebenfalls deutlich reduziert. Damit verbunden ist die zunehmende Abnahme des Gleitens von Versetzungen durch Wasserstoff. Die starke lokale Plastifizierung nach der Gleichmaßdehnung im Bereich einer beginnenden Einschnürung wird durch den gelösten Wasserstoff signifikant reduziert. In der Brucheinschnürung erfährt der S690QL ebenfalls eine stärkere Degradation. In Bezug auf eine Anwendung eines Bauteils bietet der Werkstoff weniger Reserven bei Überlastung. Das Resultat ist ein Versagen mit einem spröden Charakter.

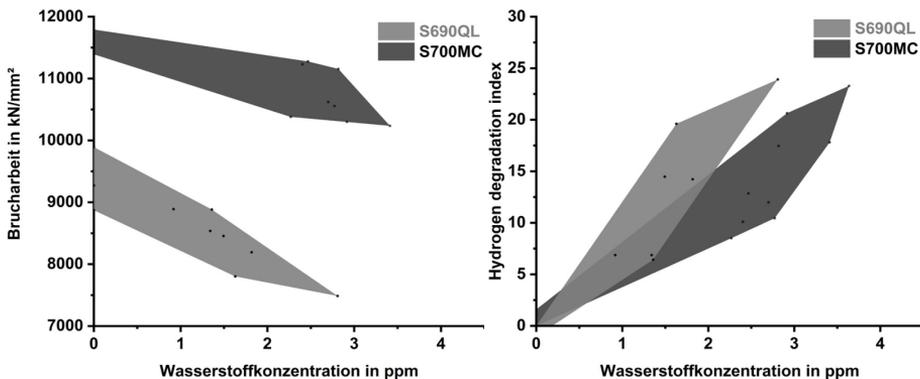


Abbildung 72: Abnahme der Formänderungsarbeit (Brucharbeit) (links) und Hydrogen degradation index (HDI) (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

In der Abbildung 72 ist die Formänderungsarbeit in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration dargestellt. Sie wird als Indikator für ein sprödes oder zähes Werkstoffverhalten herangezogen.

Die Abnahme der Fläche bzw. des Flächenwertes identifiziert ein zunehmendes sprödes Werkstoffverhalten. Ersichtlich ist der höhere Flächenwert des S700MC ohne Wasserstoff im Vergleich zum S690QL. Der S700MC weist aufgrund seiner Gefügemerkmale ein zäheres Werkstoffverhalten auf. Die Formänderungsarbeit liegt im Mittel über 18 % höher als der Wert des S690QL. Mit einer Zunahme des aufgenommenen atomaren Wasserstoffs ist eine Abnahme der Formänderungsarbeit zu verzeichnen. Dabei belegt die Darstellung eine stärkere Abnahme beim S690QL. Die Wirkung des Wasserstoffs im GWS beider Stähle ist primär in der stärkeren Degradation der Bruchdehnung bzw. Brucheinschnürung als im Vergleich des hardening Effektes nachweisbar. Der aufgenommene atomare Wasserstoff reduziert die Duktilität signifikant.

Der Einfluss auf die Festigkeiten, entweder Anstieg oder Abnahme, ist signifikant abhängig vom Werkstoff (Mikrostruktur) und der Wasserstoffkonzentration. Wie in den Ausführungen von Xu und Zhang [123] kann die Abhängigkeit zwischen der Höhe der Versetzungsdichte und Degradation der mechanischen Eigenschaften bestätigt werden. Eine höhere Versetzungsdichte kann zu einer stärkeren Abnahme der Dehnung und höheren Anstieg der Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit führen. Dieser Zusammenhang ist entsprechend auf beide GWS übertragbar. Eine Erhöhung der Mobilität der Versetzungen in den beiden härtesten FKB ist nicht der primäre Wirkmechanismus. Im Kapitel 5.2.1.1 folgt ein differenzierter Erklärungsansatz zu diesem Sachverhalt.

5.2.1.1 Wirkung des Wasserstoffs im Übergangsbereich elastisch/plastisch

Abgeleitet aus den Zugversuchen zeigen die Werkstoffe einen unterschiedlichen charakteristischen Übergang. Der S690QL zeichnet sich durch die Ersatzstreckgrenze $R_{p0,2}$ mit einem fließenden Übergang zwischen der elastischen Geraden und dem Verfestigen nach dem Erreichen der Streckgrenze aus. Demgegenüber ist der S700MC beim Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich von einer ausgeprägten Streckgrenze gekennzeichnet. Charakteristisch während des Zugversuchs beim Einsetzen der plastischen Dehnung ist zunächst ein Spannungsabfall, gefolgt von einem nahezu konstanten Niveau gleichbleibender Spannung. In diesem kurzen Intervall findet eine Dehnung (Lüders-Dehnung) ohne nennenswerte Spannungserhöhung statt. Hierbei wird zunächst die plastische Verformung durch einen lokal deformierten Bereich (Lüdersband) getragen. Bei weiterer Verformung, nämlich mit der Beendigung der Lüdersbandausbreitung, nimmt die Spannung wieder zu und die Probe befindet sich im Bereich der Gleichmaßdehnung, siehe Abbildung 73. Wie in den Untersuchungen von Johnson et al. [112] zu den mikrostrukturellen Einflüssen auf die Größe der Lüders-Dehnung in niedriglegierten Stählen führt die Abnahme in der Korngröße und das Absenken des Kohlenstoffanteils im S700MC zu einer stärkeren Ausprägung des Streckgrenzeneffektes. Zurückzuführen ist dieser Zusammenhang auf die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Fremdatomen. Die Modellvorstellung nach Cottrell besagt, dass interstitiell gelöste Atome, bspw. Kohlenstoff oder Stickstoff, insbesondere mit Stufenversetzungen interagieren, indem sie an das Dilatationsfeld der Versetzungen anlagern (Cottrell-Wolken) und in ihrer Bewegung eingeschränkt werden. Eine Bewegung der Versetzungen aus diesen Cottrell-Wolken erfordert eine erhöhte äußere Spannung. Das Wechselspiel zwischen Auflaufen der Versetzungen auf Hindernisse bzw. die Bildung neuer Cottrell-Wolken und das Überwinden resultiert in einem ausgeprägten Fließbereich bestehend aus einer oberen und unteren Streckgrenze. Mit steigender Wasserstoffkonzentration auf über 3 ppm wird der Bereich der Lüders-Dehnung deutlich von 4,5 % ohne Wasserstoff auf über 6 % verlängert, vgl. Abbildung 73.

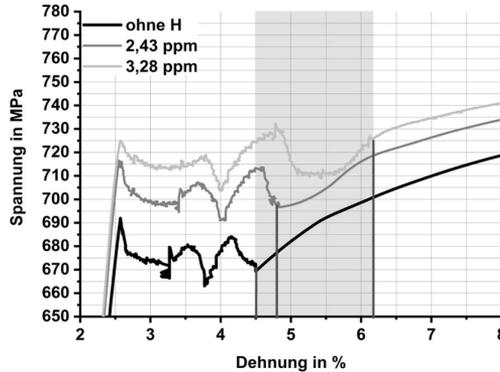


Abbildung 73: Einfluss des Wasserstoffs auf die Lüders-Dehnung am Beispiel der ausgeprägten Streckgrenze des S700MC

Das impliziert eine direkte Wechselwirkung des atomaren Wasserstoffs mit den Versetzungen bzw. Versetzungsfeldern, wie der interstitiell gelöste Kohlenstoff in dem Werkstoff. Vorstellbar ist, dass eine Kristallgitteraufweitung durch eine zusätzlich eingeschobene Gitterebene (Stufenversetzung) Zwischengitterplätze generiert, welche durch den Wasserstoff als zusätzliches Einlagerungsatom besetzt werden. Somit ist eine Versetzungsblockierung hervorgerufen durch den atomaren Wasserstoff über eine Bildung von Cottrell-Wolken durchaus möglich.

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand Anhand der Gl. 6 im Abschnitt 2.3.1 lässt sich der indirekte proportionale Zusammenhang zwischen der Versetzungsgeschwindigkeit und der Lüders-Dehnung ableiten. Gemäß der Abbildung 73 beginnt der Bereich der Lüders-Dehnung bei circa 2,6 % Dehnung, unabhängig vom aufgenommenen atomaren Wasserstoff. Im Fall der wasserstofffreien Probe setzt die Verfestigung mit ansteigender Spannung ab circa 4,5 % ein. Die Verfestigung in der wasserstoffbeladenen Probe mit circa 3,2 ppm setzt erst bei circa 6,2 % ein. Die Differenz beider Dehnungen zum Initialwert ergibt die Lüders-Dehnung ϵ_L , womit nach Gl. 6 die entsprechenden Versetzungsgeschwindigkeiten beider Zustände ermittelt werden können. Mit einer Differenz von circa 2 % im wasserstofffreien Zustand und circa 3,6 % mit Wasserstoff, einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min, einem Lüders-Band und einer für beide Zustände gleichen Materialkonstante ergibt sich eine Versetzungsgeschwindigkeit für den wasserstofffreien Zustand von 50 mm/min und 28 mm/min. Das bedeutet eine Herabsetzung der Versetzungsgeschwindigkeit von 45 %, hervorgerufen durch den atomar aufgenommenen Wasserstoff. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lüders-Bands wird reduziert. Die Fähigkeit des Fortschreitens der plastischen Verformung ist minimiert. Eine Herabsetzung der Versetzungsgeschwindigkeit kann mit einer Blockierung der Versetzungen bzw. Einschränkung der Mobilität der Versetzungen korreliert werden.

Eine Abhängigkeit für die Ausbreitung des Lüders-Bands stellten Johnson et al. [112] ebenfalls fest. Darin wird geschlussfolgert, dass die für eine Ausbreitung eines Lüders-Bands benötigte Zeit mit der durchschnittlichen Zeit für das Remobilisieren bzw. Lösen der Versetzungen in Relation gesetzt werden kann. Das bedeutet, dass der atomare Wasserstoff das Lösen der Versetzungen behindert und infolgedessen die benötigte Zeit für die Ausbreitung des Lüders-Bands verlängert wird, ehe es zur Verfestigung im Bereich der Gleichmaßdehnung kommt. Nachdem das Lüders-Band, in dem die lokale Verformung initiiert wird, sich durch das gesamte Probenvolumen ausgebreitet hat und alle

Versetzungen sich von ihren gepinnten Atomen wegbewegt haben, nimmt die Fließspannung durch Verfestigung wieder zu (Abbildung 73) und die Versetzungsdichte erhöht sich über das gesamte Probenvolumen. Durch die Segregation von den interstitiell gelösten Atomen (C) werden die Versetzungen oft völlig unbeweglich (gepinnt) und in Folge können erst bei einer gewissen Spannung neue Versetzungen, bevorzugt an den Korngrenzen, gebildet werden. Der Prozess der Lüders-Dehnung ist beendet, wenn die gesamte Prüflänge gleichmäßig verfestigt ist. Dies wird offensichtlich durch den Wasserstoff bzw. die reduzierte Versetzungsgeschwindigkeit verlängert. Die oben geschilderte Annahme, dass die Anzahl der Lüders-Bänder 1 ist, kann laut [253] bestätigt werden. Der Prozess der Lüders-Bandbildung bei unlegierten Baustählen findet häufig an einer Stelle der Probe statt. Diese verformte Zone (Lüders-Band mit erhöhter Versetzungsdichte) breitet sich in der gesamten Probe aus. Ein zusätzliches Festhalten der Versetzungen durch die Wasserstoffatome bewirkt eine verlängerte Ausbreitung des Lüders-Bands, die Lüders-Dehnung. Der oben dargestellte Zusammenhang der Geschwindigkeit eines Lüders-Bands mit den Versetzungen lässt eine starke signifikante Wechselwirkung des atomaren Wasserstoffs mit den Versetzungen der höherfesten FKB ableiten. Diese Beobachtungen decken sich auch mit der Plastizitätstheorie, nach dem Wasserstoff einen hardening Effekt auslöst [110, 121, 122]. Dies verdeutlicht, dass ein Trapping des atomaren Wasserstoffs an Versetzungen in einem direkten Zusammenhang mit einem Mechanismus zur wasserstoffunterstützten Kalttrissbildung steht.

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.3.1 kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine ausreichend hohe Wasserstoffkonzentration in den beiden Versuchswerkstoffen entsprechend nach deren Modellvorstellungen ein softening auslösen könnte, wodurch die Werkstoffe entsprechend stark geschädigt werden und ein Versagen unter einer hohen lokalen Plastizität stattfinden kann. Die Autoren Birnbaum und Sofronis [125] haben neben der aufgestellten Theorie zur lokalen Anregung der Versetzungsbewegung auch eine erleichterte Neubildung von Versetzungen durch atomaren Wasserstoff festgestellt. Dieser Zusammenhang korreliert mit den Untersuchungen von Johnson et al. [112]. Die Autoren leiteten analytisch ab, dass eine Zunahme der Lüders-Dehnung mit einer Zunahme der Versetzungsdichte bei einer entsprechenden Abnahme des mittleren freien Weges der Versetzungen verbunden ist. Im Fall des S700MC, unter der Voraussetzung gleicher Versuchsparameter, würde eine Zunahme der Lüders-Dehnung auch eine Zunahme der Versetzungsdichte durch den Wasserstoff bedeuten. Untersuchungen von Tabata und Birnbaum [254] zur Verformung von Proben aus Reineisen in einem Elektronenmikroskop belegen ein dynamisches Versetzungsverhalten durch eine veränderte Wasserstoffkonzentration. Die Verwendung von Eisenproben unter einer konstanten plastischen Verformung und die Aufzeichnung der Veränderungen der Versetzungen belegen unter anderem die Bildung neuer Versetzungen unter Wasserstoffzugabe. Anzumerken ist, dass eine isolierte Betrachtung der Effekte, welche zur Degradation der mechanisch-technologischen Gütwerte führen, nicht zielführend ist. Viele Faktoren, bspw. der Werkstoff, die Wasserstoffkonzentration und die Beanspruchungsart, beeinflussen die Wirkung des atomaren Wasserstoffs im Metallgitter.

Analyse der Bruchfläche

Neben der Degradation der mechanischen Eigenschaften mit steigender Wasserstoffkonzentration in beiden Stählen kann zusätzlich eine höhere Empfindlichkeit für die Abnahme der mechanischen Eigenschaften im S690QL beobachtet werden. Insbesondere lässt sich ein höherer Duktilitätsverlust des vergüteten FKB ausmachen. Die Analyse der Bruchoberflächen zeigt, dass der Übergang von duktil zu einer Mischung aus Duktil- und Quasispaltbruch mit steigender Wasserstoffkonzentration verursacht wird. In der Abbildung 74 bis Abbildung 79 sind die verschiedenen Bruchflächen unter

einer wasserstofffreien Atmosphäre und mit zunehmender Wasserstoffkonzentration dargestellt. Die Abbildungen zeigen exemplarisch die Zustände für die Parametersätze I und V aus der Tabelle 10. Die Abbildung 74 und Abbildung 77 zeigen im GWS ohne Wasserstoff eine unterschiedliche Einschnürung. Offensichtlich erfolgt die Einschnürung des S700MC in einem Verhältnis aus einer breiten und kurzen Seite, die Bruchfläche hat eine elliptische Form. Geffroy et al. [255] zeigen in ihren Untersuchungen eine Abhängigkeit des Verformungsverhaltens eines thermomechanisch hergestellten Stahls. Die Querrichtung weist mit steigender Last in den Zugproben eine Verformung mit einem elliptischen Querschnitt auf. Die Autoren schlussfolgern ein orthotropisches Materialverhalten. Global betrachtet nähert sich der elliptische Querschnitt des S700MC mit steigender Wasserstoffkonzentration einem kreisförmigen Querschnitt an, vgl. Abbildung 74 und Abbildung 76. Der thermomechanische Herstellungsprozess (M) erzeugt kristallografische Vorzugsorientierungen (Walztexturen, Abbildung 60), wodurch dieses Verformungsverhalten in Erscheinung tritt.

Der Bruchmodus in den wasserstofffreien Proben (Abbildung 74 und Abbildung 77) ist hauptsächlich duktil. Die beiden Bruchflächen in den Stählen sind durch zahlreiche Grübchen charakterisiert. In der Abbildung 77 ist der duktile Anteil des S690QL durch die hohe Anzahl an Grübchen (G) erkennbar. Diese entstehen an Ausscheidungen und Einschlüssen durch Wachstum und Koaleszenz von Mikrohohlräumen. Der Effekt wird Microvoid-Coalescence (MVC) genannt und ist mit seinen Phasen ein dominierender Bruchmechanismus in diesen mikrolegierten höherfesten FKB. Die wasserstofffreie Bruchfläche des S700MC ist ebenfalls von einem hohen Anteil duktiler Bereiche gekennzeichnet. Im direkten Vergleich zum S690QL ist der Zusammenhang der höheren Duktilität (Brucharbeit, Bruchdehnung) des S700MC am Bruchbild ableitbar. Die Bruchfläche zeigt einen deutlich höheren Flächenanteil einer Wabenstruktur (hohe Anzahl an Grübchen, G) bzw. MVC, siehe Abbildung 74.

Im S700MC wird die Degradation der mechanischen Eigenschaften bereits durch die Betrachtung des geometrischen Bruchquerschnitts offensichtlich. Der wasserstofffreie Zustand mit elliptischem Querschnitt zeigt den typischen Bruch mit hoher plastischer Verformung, Abbildung 74. Mit steigender Wasserstoffkonzentration (circa 2,7 ppm) ist eine deutliche Veränderung in der Ausprägung der Wabenstruktur mit zunehmend abgeflachten Grübchen (G_f) zu erkennen, Abbildung 75. Eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf circa 4 ppm in der Abbildung 76 führt zu einer Quasi-Spaltbruchausrprägung QCF um die Einschlüsse herum. Die Anzahl der QCF-Anteile steigt mit wachsender Wasserstoffkonzentration.

Die Auswirkung des Wasserstoffs im Gefüge des S690QL auf die Bruchfläche im wasserstofffreien Zustand 0 ppm, über 1 ppm und 2 ppm ist in den Abbildung 77 bis Abbildung 79 dargestellt. Die Auswertung der mechanischen Eigenschaften belegt eine Zunahme des Hydrogen degradation index bzw. eine Abnahme der Brucheinschnürung um 15 % bei einer aufgenommenen Wasserstoffkonzentration von 2 ppm, siehe Abbildung 72. Das Erscheinungsbild der Wabenstruktur ändern sich bereits bei einer geringen Konzentration von 1 ppm. Diese werden in ihrer Ausprägung flächiger und die Tiefe nimmt deutlich ab, Abbildung 78.

Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration nimmt die Duktilität des Gefüges in den GWS durch eine Erhöhung der Spaltbruchbereiche ab. Die Bruchflächen belegen das Versagen durch Mischbruch, wodurch noch Bereiche mit vorhandener Duktilität in den GWS vorliegen. Die Zunahme der Wasserstoffkonzentration in den GWS führt zu einer höheren Anzahl örtlich begrenzter Spaltbrüche (QCF). Insgesamt ist der Anteil der Spaltbruchflächen vergleichsweise gering. Der Bruchmodus ist überwiegend duktil. Grundsätzlich sind die Bruchflächen unter Wasserstoffeinfluss in beiden GWS transkristallin.

Der S690QL zeigt bereits bei geringerer Wasserstoffkonzentration im Bereich von 2 ppm eine stärkere Veränderung der Bruchfläche durch einen höheren Anteil von QCF-Bereichen und infolgedessen weist dieser eine höhere Neigung zur Degradation der mechanischen Eigenschaften auf. In der Abbildung 79 des S690QL sind die Bereiche der QCF deutlich ausgeprägter und größer im Vergleich zur Abbildung 76 des S700MC. Bereits bei 2 ppm erstrecken sich diese Bereiche auf über 100 μm . Die Bildung der QCF entstehen zumeist in den stark beanspruchten Zonen, welche nach dem Bruch deutlich als Cup- und Cone-Struktur erkennbar sind. Rhode [139] schlussfolgert ebenfalls, dass die Regionen mit Fischaugen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ansteigen. Der Autor schlussfolgert in diesem Kontext die Zunahme der Bruchfläche in nicht wärmebehandelten bzw. geschweißten GWS mit steigender Wasserstoffkonzentration. Der Flächenanteil des spröden Bereichs ist im Vergleich zur gesamten Probenbruchfläche klein, wodurch sich die vorhandene Duktilität in den GWS erklären lässt. Diese Beobachtungen decken sich mit den ermittelten Daten aus den Zugversuchen. Wie in der Arbeit von Zimmer[88] kann bestätigt werden, dass bereits eine Wasserstoffkonzentration von 2 ppm Bereiche transkristallinen Spröbruchverhalten einleiten können.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen eine noch ausreichende Restduktilität in den beiden GWS, jedoch zeigt der S690QL nachweislich eine stärkere Abnahme der Duktilität im Vergleich zum S700MC.

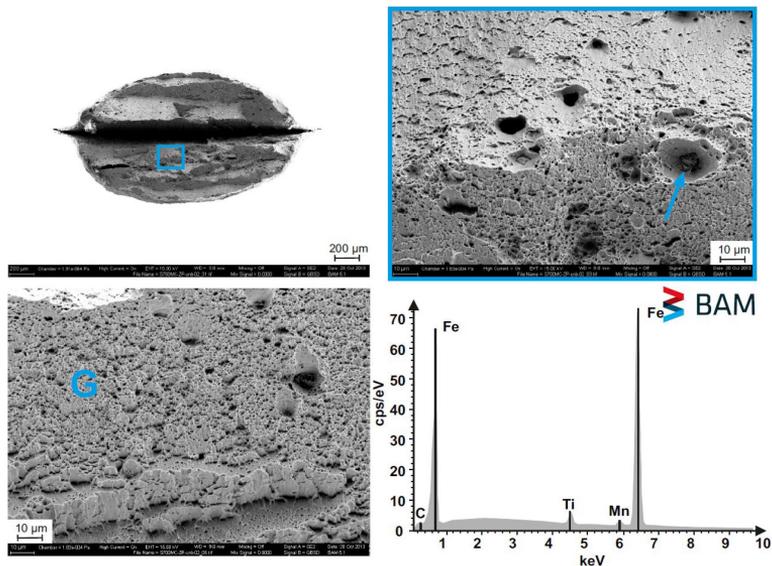


Abbildung 74: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, ohne Wasserstoff

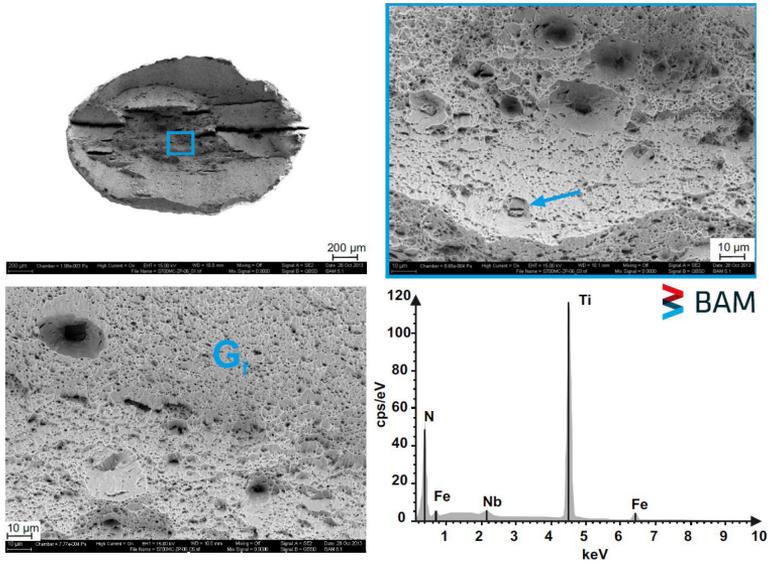


Abbildung 75: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz I)

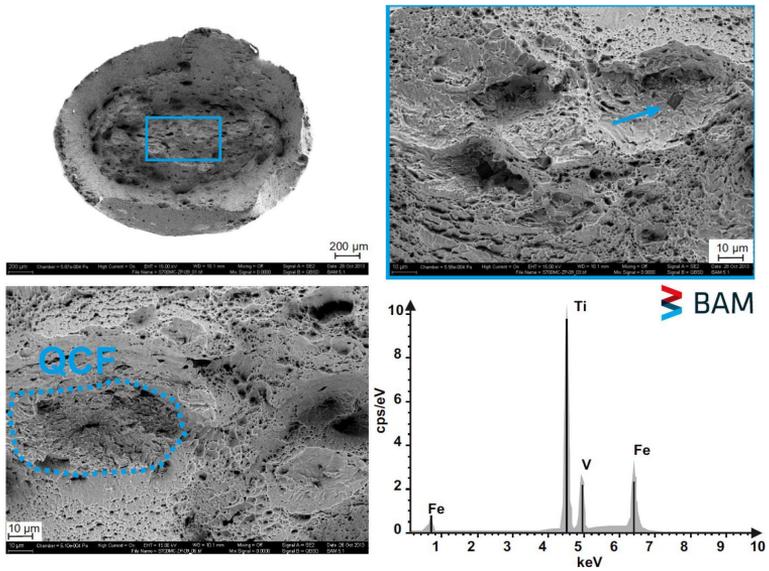


Abbildung 76: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz V)

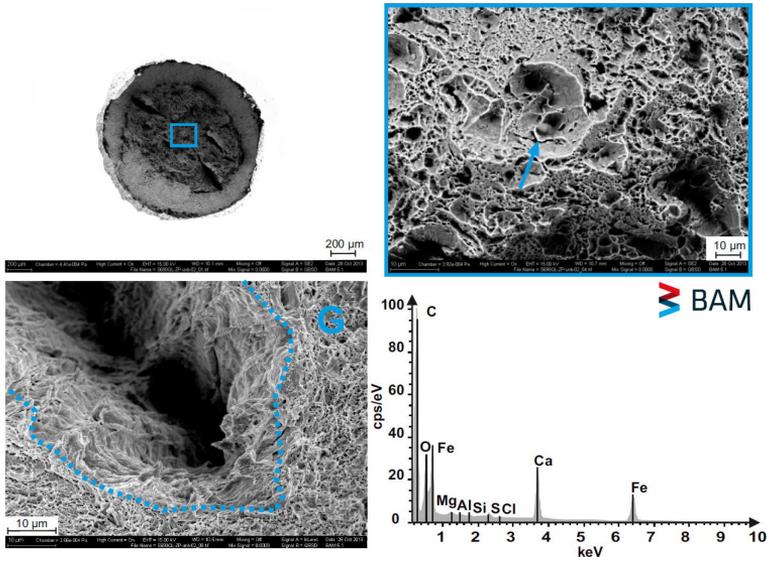


Abbildung 77: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, ohne Wasserstoff

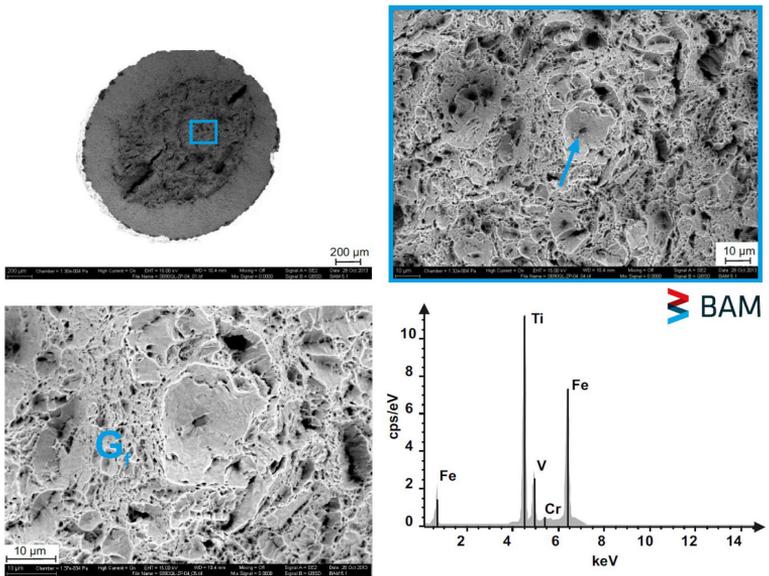


Abbildung 78: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz I)

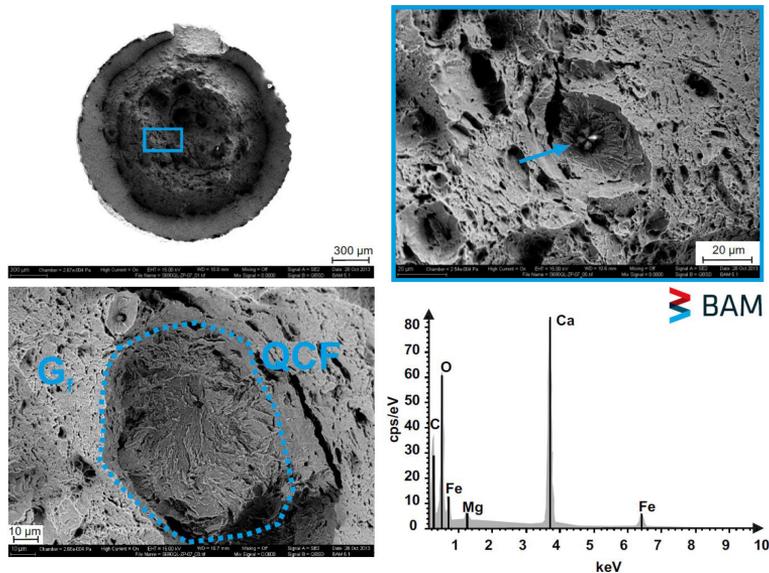


Abbildung 79: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz V)

Die Bruchflächenanalyse am GWS in beiden Güten belegt, dass während der plastischen Verformung ein Wachstum und eine Koaleszenz von Mikrohohlräumen (engl. microvoids) an Ausscheidungen und Einschlüssen, bspw. TiN, TiC oder MX-Phasen in Abbildung 74 bis Abbildung 79, vorliegt [256]. Die Autoren in [257] schlussfolgerten zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Ausprägung der Einschlüsse, dass eine geringere Anzahl an größeren TiN-Einschlüssen, bspw. im S690QL, am Verhältnis aus Ti/N liegt. Ein Verhältnis unterhalb des stöchiometrischen von 3,42 führt zu einer Ausbildung kleinerer Ti-Ausscheidungen. Im Gegensatz dazu ist das Ti/N-Verhältnis im S700MC deutlich höher, wodurch größeren Einschlüsse entstehen und das Bruchbild stärker prägen. Die Schädigung des S700MC entspricht den Resultaten von Todoshchenko et al. [127], worin ebenfalls eine Schädigung an der Grenzfläche Matrix-Einschluss eintrat. Die Vergrößerung von TiC/TiN-Einschlüssen erhöht die Empfindlichkeit. Die erhöhte Tendenz für eine Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff des S690QL steht im Zusammenhang mit den detektierten Komplexphasen, siehe Abbildung 77 und Abbildung 79. Abgeleitet aus den Erläuterungen im Kenntnisstand in 2.3.1 in [128-130] sind die Komplexeinschlüsse $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_x$ zum einen ursächlich für das Versagen der Proben unter Wasserstoffeinfluss und zum anderen sind diese schädlicher als TiN.

Nach dem von Beachem vorgeschlagenen und von Birnbaum entwickelten HELP-Mechanismus führt Wasserstoff zu einem "Sprödbruch" [95, 124]. Eine fraktographische Analyse mit der Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass die Wasserstoffversprödung in Stählen mit einer lokal ausgeprägten Plastizität an den Rissspitzen verbunden ist [110]. Dadurch werden lokale Fließspannungen reduziert und lokale Verformungen führen zu lokalem Versagen durch duktile Stufen. Die makroskopische Verformung bleibt gering. Mit anderen Worten, die Bildung von Hohlräumen erfolgt bei einer geringeren Belastung.

In Bezug auf den HEDE-Mechanismus wurde im Kenntnisstand im Abschnitt 2.3.1 darauf hingewiesen, dass bestimmte Bereiche im Werkstoff stark anfällig sind für eine wasserstoffinduzierte

Dekohäsion. Dazu zählen Rissspitzen, welche durch hohe Spannungsfelder eine Anlagerung von Wasserstoff in hoher Konzentration generieren, und Korngrenzen. Ein weiterer Bereich sind die Grenzflächen von Einschlüssen zur umgebenden Matrix, denn diese Bereiche (Grenzflächen) stellen auch Wasserstofftraps dar. Verschiedene Autoren [129, 130] identifizieren Einschlüsse als Initiatoren für eine wasserstoffunterstützte Rissbildung. Tiegel et al. [129] erklären den Effekt zunächst mit dem Trapping des diffussiblen Wasserstoffs an der Grenzfläche zwischen den Einschlüssen und der umgebenden Eisenmatrix. Der Wasserstoff reduziert die Oberflächenenergie zwischen der Matrix und dem Einschluss, wodurch eine Trennung entstehen kann. Ein möglicher Einfluss dieser Zusammenhänge zur Werkstoffschädigung durch Wasserstoff kann der Abbildung 82 entnommen werden. Im Bereich der Einschlüsse sind Werkstofftrennungen identifizierbar. Im Vergleich zum S700MC sind diese häufiger im S690QL erkennbar und würden ebenfalls auf eine stärkere Werkstoffschädigung im S690QL hindeuten. Der Wasserstoff könnte aufgrund des HEDE-Mechanismus die atomaren Bindungskräfte bzw. die Grenzflächenenergie zwischen Einschluss und Matrix herabsetzen und so bereits Werkstofftrennungen initiiert haben. Diese lokalen Bereiche zögen möglicherweise eine Risseinleitung nach sich. Weiterhin ist die Höhe der Dekohäsion zwischen Matrix und Einschluss eine Funktion der chemischen Zusammensetzung des Einschlusses bzw. der Ausscheidungen. Eine thermodynamische Betrachtung dieses Zusammenhangs stellten die Autoren Kirchheim, Somerday und Sofronis in [258] vor. Grundlegend ist der direkte Nachweis der Reduzierung der atomaren Bindungskräfte im Werkstoff nicht möglich. Die Autoren erklären die Dekohäsion bzw. die Änderung der Grenzflächenenergie vom Einschluss und Eisenmatrix über das Defacants-Konzept [258]. Dabei wird eine Wasserstoffkonzentration an einer Grenzfläche bzw. Oberfläche angenommen, welche auf das chemische Potential wirkt. Bei sehr niedrigen chemischen Potentialen ist die Wasserstoffkonzentration Null und daraus abgeleitet ist die Grenzflächenenergie unverändert (konstant). Ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration in Richtung einer Sättigung führt zu einem linearen Abfall des chemischen Potentials an der Grenzfläche. Demgegenüber wird zusätzlich noch die Summe der Oberflächenenergien eines Einschlusses /Matrix betrachtet, welche einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die des chemischen Potentials der Grenzflächenenergie hat. Aufgrund der Summe aus den beiden Grenzflächen mit einer doppelten Fläche ergibt sich ein höherer Startwert. Die beiden Kurven schneiden sich durch den linearen Abfall bei einer Wasserstoffsättigung zu einem bestimmten chemischen Potential. Der Schnittpunkt stellt den energetisch günstigeren Fall des Spaltens von Einschluss/Matrix im Vergleich des Erhaltens der Grenzfläche dar. Daraus folgt die Dekohäsion von Einschluss und Matrix.

Die Autoren in [130] äußern, dass die Erzeugung bzw. Einstellung von Einschlüssen, welche wiederum signifikant von der chemischen Zusammensetzung und den Herstellungsparametern (beeinflusst Typ, Größe und Morphologie) der Stähle abhängen, und deren Fähigkeit den Wasserstoff zu trappen, einen wichtigen Faktor für eine Anfälligkeit gegenüber wasserstoffunterstützter Rissbildung darstellen.

5.2.2 Wärmeeinflusszone

In diesem Abschnitt erfolgt die Analyse verschiedener Schweiß-Temperatur-Zeit-Zyklen auf die Veränderung der mechanisch technologischen Gütewerte in den beiden Lieferzuständen. Für die Untersuchungen zur Degradation der mechanischen Eigenschaften liegt der Fokus sowohl auf den Festigkeiten (Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit) als auch auf der Duktilität. Hier anzuführen sind die Bruchdehnung und Brucheinschnürung. Eine Aussage zur Verformbarkeit bietet zum einen das Verhältnis aus Streckgrenze zur Zugfestigkeit und zum anderen abgeleitet aus den Duktilitätswerten die wahre Bruchdehnung.

Im ersten Abschnitt des Kapitels wird zunächst die grundsätzliche Wirkung der verschiedenen Schweiß-Temperatur-Zeit-Zyklen im vergüteten bzw. thermomechanisch Lieferzustand gegenübergestellt. Darauf aufbauend schließt die Wechselwirkung mit dem aufgenommenen Wasserstoff an.

5.2.2.1 Mechanisch-technologische Güterwerte der WEZ vergütet vs. thermomechanisch

Die Abhängigkeit der Streckgrenze von der WEZ bzw. Gefügestruktur bezüglich der GK- und FK-WEZ ist in der Abbildung 80 dargestellt. Ausgehend vom GWS des S690QL steigt die Streckgrenze der GK-WEZ im Fall der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s an. Die Mikrostruktur mit der niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit ist ein stark abgeschrecktes Gefüge, welches diffusionslos umklappt und demzufolge überwiegend martensitisch vorliegt. Dieses ist geprägt von hoher Festigkeit bzw. Härte. Ein nachfolgendes Anlassen des Gefüges ist nicht gegeben. Aus den Untersuchungen im Abschnitt 5.1.3.3 bestätigt sich die überwiegend martensitische Struktur aufgrund der ermittelten Härte von über 400 HV_{0,5}. Eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8s auf 15s im Rahmen des Schweißarbeitsbereichs führt zu einer Absenkung der erreichbaren Streckgrenze in der GK-WEZ des S690QL auf Grundwerkstoffniveau, siehe Abbildung 80. Die Verschiebung hin zu einer langsameren Abkühlung führt zu einem Härteabfall von circa 50 HV_{0,5} (5.1.3.3). Es ist anzunehmen, dass die Gefügestruktur von einer Abnahme der martensitischen Phase bzw. Zunahme von Zwischenstufengefüge (Bainit) mit reduzierter Härte geprägt ist.

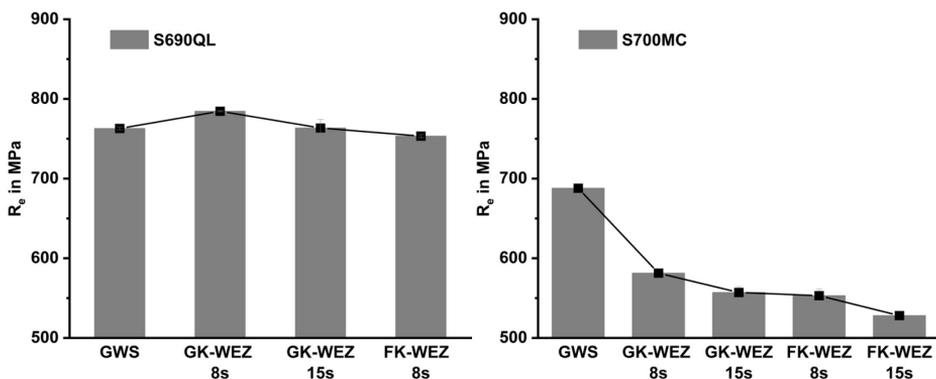


Abbildung 80: Vergleich der Streckgrenze zwischen GWS und WEZ in beiden Stählen

Eine Abnahme der Spitzentemperatur in der FK-WEZ mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 8s senkt die Streckgrenze nur marginal unterhalb des GWS-Niveaus. Die metallurgische Wirkung des Härtens durch die hohe Abkühlrate kann als dominierender Vorgang für die resultierende Streckgrenze angenommen werden. Die Wirkung der Spitzentemperatur bzw. die verschiedene resultierende Korngröße sind signifikant für die Zähigkeit bzw. Duktilität [259]. Die Phasenausprägung in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit ist maßgeblich entscheidend für die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Bedingt durch den Prüfumfang fand keine Simulation der FK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit des S690QL statt. In den Untersuchungen von Brett et al. [260] zu den mechanischen Eigenschaften in simulierten WEZ an einem vergüteten Stahl zeigt sich ebenfalls ein Anstieg der Streckgrenze in der GK-WEZ mit 1350 °C im Vergleich zum GWS. Die Autoren ermitteln in der simulierten FK-WEZ auch im Bereich der vollständigen Austenitisierung eine Streckgrenze auf dem Niveau des GWS und stimmen mit den hier diskutierten Ergebnissen überein. Der ermittelte Streubereich der FK-WEZ in [260] legt nahe, dass sowohl eine Abnahme als auch eine Zunahme der Streckgrenze möglich ist.

Die Einflüsse der verschiedenen Temperatur-Zeit-Zyklen auf die Streckgrenze des S700MC sind im Vergleich zu S690QL entgegengesetzt ausgeprägt, siehe Abbildung 80. Grundsätzlich fällt die Streckgrenze des S700MC im Vergleich zum GWS ab. Die komplex eingestellte Festigkeit (Streckgrenze) mit ihrer Ausprägung wird komplett durch eine schweißtechnische Verarbeitung aufgehoben. Die ehemalige ausgeprägte Streckgrenze wandelt sich in eine Ersatzstreckgrenze $R_{p0,2}$ um. Dieser Effekt wird von den Autoren in [261] sowohl in der Unterschreitung der Streckgrenze in GK-/FK-WEZ unterhalb des GWS als auch durch die Aufhebung der ausgeprägten Streckgrenze bestätigt. Eine Absenkung des Kohlenstoffgehalts reduziert signifikant die Fähigkeit einer Mischkristallverfestigung bzw. Umwandlungshärtung mit einer sehr hohen Versetzungsdichte. Die lineare Wirkung der höheren Legierungselemente auf die Mischkristallverfestigung ist nicht in der Lage, den abgesenkten Kohlenstoffgehalt zu kompensieren. Die geringere Neigung zur Aufhärtung signalisiert den deutlich niedrigeren Anteil zur Festigkeitssteigerung im Vergleich zum S690QL. Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 15s erniedrigt die Gesamthärte und erhöht den ferritischen Phasenanteil sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ. In beiden Fällen sinkt die Streckgrenze im Vergleich zur niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit. Die niedrigste Festigkeit liegt in der FK-WEZ-15s vor. In den Untersuchungen Gorka [79] zu den mechanischen Eigenschaften eines S700MC wird eine stetige Abnahme der Härte auf ein Minimum um 1000 °C detektiert. Dementsprechend ist das Festigkeitsniveau im Bereich um 1100 °C im Vergleich zum GWS und GK-WEZ am niedrigsten. In [80] wird ebenfalls bestätigt, dass unter verschiedenen Maximaltemperaturen die mechanischen Eigenschaften eines S700MC um 1000 °C die niedrigste Härte und Festigkeit bzw. die höchste Kerbschlagarbeit und Dehnung vorweisen.

Ein weiterer Zusammenhang ist der Einfluss der Spitztemperatur auf die Streckgrenze. Die phasenbestimmende $t_{8/5}$ -Abkühlzeit ist in beiden WEZ konstant 8s. Aus den Untersuchungen in 5.1.3.3 geht hervor, dass im S690QL sowohl die GK-WEZ mit 1350 °C als auch die FK-WEZ mit 1100 °C eine identische Härte von circa 400 HV_{0,5} vorweisen, vgl. Abbildung 66 mit Abbildung 68. Die Mikrostruktur ist in beiden WEZ hauptsächlich martensitisch. Wie bereits erwähnt, verfügt die GK-WEZ trotz identischer Phasenanteile bzw. Härte über eine höhere Streckgrenze im Vergleich zur FK-WEZ. Offensichtlich existiert eine temperaturabhängige Streckgrenze in WEZ-Mikrostrukturen. In den Untersuchungen von Genchev et al. [262] wurde ebenfalls durch eine thermophysikalische Simulation der WEZ an einem S355J2+N dieser Zusammenhang experimentell ermittelt. Die simulierte GK-WEZ mit 1250 °C verfügt über eine höhere Streckgrenze als die FK-WEZ mit 1000 °C bei konstanter $t_{8/5}$ -Zeit von 2s bzw. auch bei 6s. Die Autoren untersuchten zusätzlich die temperaturabhängige Streckgrenze in den beiden WEZ und GWS. Es stellte sich heraus, dass die Streckgrenze des Austenits unabhängig vom Ausgangsgefüge (GWS bzw. WEZ) ist und bei allen Prüftemperaturen oberhalb 800 °C sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen nahezu identisch ist.

Hanhold et al. [263] zufolge führt eine Absenkung der Spitztemperatur von 1300 °C über 1100 °C hin zu 1000 °C zu einer Gefügeumwandlung bei höheren Temperaturen während der Abkühlung. Auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung und entsprechenden Umwandlungstemperaturen kann die resultierende Mikrostruktur mit ihren Phasenanteilen verschoben werden. Daher kann die FK-WEZ ($t_{8/5} = 8s$) aufgrund einer verschobenen Umwandlung des Gitters zu höheren Temperaturen neben der überwiegenden martensitischen Struktur, wie die der GK-WEZ ($t_{8/5} = 8s$), geringe Anteile von Zwischenstufengefüge enthalten. Dieser Zusammenhang kann in Verbindung mit der vergleichsweise höheren Streuung der Gesamthärte in der FK-WEZ ($t_{8/5} = 8s$), siehe Abbildung 68, gesetzt werden und diese erklären. Dieser metallurgische Effekt kann die abgesenkte Streckgrenze der FK-WEZ gegenüber der GK-WEZ bei gleicher $t_{8/5}$ -Abkühlzeit in den Stählen hervorrufen.

Die Ergebnisse in [263] zeigen, dass die Gefügeumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ beim Abkühlen auf niedrigere Temperaturen verschoben wird, wenn die Spitztemperatur ansteigt. Genchev et al. [262] führen das auf die größere Austenitkorngröße und Trägheit der Phasenumwandlung zurück. Die Umwandlung wird beginnend bei 690 °C (1000 °C, $t_{8/5}$ -2s) auf eine zweistufige Gefügeumwandlung bei 580 °C und 450 °C- M_s (1100 °C, $t_{8/5}$ -2s) bis zu einer direkten Martensitumwandlung bei 420 °C (oberhalb 1150 °C) verschoben. Eine erneute Wiedererwärmung der GK-WEZ mit einem martensitischen Ausgangsgefüge, bspw. durch Mehrlagenschweißungen, beeinflusst zusätzlich die Gefügeumwandlung bei einer niedrigeren Maximaltemperatur. Der Startpunkt der Umwandlung während der Abkühlung ausgehend von 1000 °C (Wiedererwärmung) wird zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dies kann zu einer martensitischen Umwandlung führen, obwohl die Umwandlungskinetik während der ersten Erwärmung ausgehend vom GWS keine martensitische Umwandlung vorweist. Diese wirkt sich entsprechend auf die mechanischen Eigenschaften der WEZ aus. Der höhere Martensitanteil führt zu einem Anstieg sowohl in der Streckgrenze als auch in der Zugfestigkeit. Die Ergebnisse von Genchev [262] belegen, dass die Streckgrenze signifikant von der resultierenden Mikrostruktur aus dem vorherigen thermischen Zyklus und nicht von der gesamten thermischen Beeinflussung abhängt.

Der qualitative Verlauf der maximalen Zugfestigkeit des S690QL ist ähnlich zur Streckgrenze, Abbildung 81. Insgesamt erfährt der S690QL eine Festigkeitssteigerung sowohl in der GK- als auch in der FK-WEZ. Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit führt zu einer leichten Absenkung der maximalen Zugfestigkeit. Eine leichte Verschiebung der Phasenanteile durch die Abnahme des Härtegefüges (Martensit) bzw. eine Zunahme von Zwischenstufengefüge (Bainit) reduziert die Gesamthärte in der WEZ. Die Zunahme der maximalen Festigkeit in der GK-WEZ bzw. auch in der FK-WEZ deckt sich mit den Ergebnissen von Brett et al. [260]. Unter Anwendung der gleichen $t_{8/5}$ -Zeit ist die höhere Verfestigung in der GK-WEZ im Vergleich zur FK-WEZ analog zur Streckgrenze. Daraus abgeleitet zeigt sich die Abhängigkeit der Gefügeumwandlung von der Spitztemperatur, wodurch die Verschiebung der Phasenanteile belegt werden kann. Genchev et al. [262] belegen ebenfalls die höhere Zugfestigkeit in der GK-WEZ im Vergleich zur FK-WEZ bei einer konstanten Abkühlzeit. Die Erhöhung der Zugfestigkeit steigt signifikant mit höherem Kohlenstoffgehalt, der zunehmenden Spitztemperatur und fallender $t_{8/5}$ -Zeit. Eine Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen, woraus die resultierende Festigkeit bei Raumtemperatur steigt, wird durch die Erhöhung der Spitztemperatur (GK-WEZ) erreicht. Metallurgisch ist dies eine vollständige martensitische Umwandlung, wodurch maximale Festigkeiten entstehen.

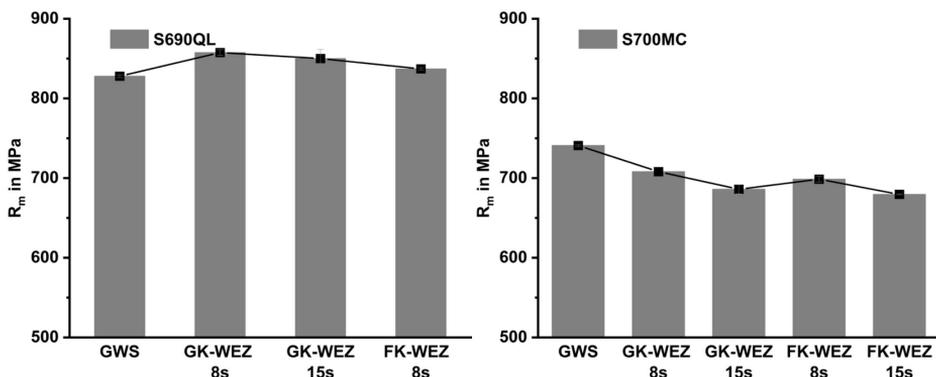


Abbildung 81: Vergleich der Zugfestigkeit zwischen GWS und WEZ

Die Zugfestigkeit in der WEZ des S700MC liegt sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ unterhalb des GWS, siehe Abbildung 81. Abgeleitet aus den Erläuterungen im Kenntnisstand zur thermomechanischen Herstellung des S700MC ist die gezielte Steuerung der Ausscheidungen zur Festigkeitssteigerung über eine gezielte Umformung in definierten Temperaturbereichen nicht mehr gegeben. Mit steigender Temperatur in der WEZ nimmt die thermomechanisch eingestellte Ausscheidungsverfestigung durch Koagulation, Reduzierung der Kohärenz und Abnahme von inneren Spannungen ab. Eine Erhöhung der Temperatur bis hin zur GK-WEZ führt zu Rekristallisationsprozessen und einer teilweisen oder kompletten Auflösung der Ausscheidungen in der Matrix. Die erneute gezielte Ausscheidung während der Abkühlung bzw. einer Umformung kann nicht stattfinden.

In Übereinstimmung mit der Literatur [264] und abgeleitet aus den Ergebnissen ist es Empfehlenswert zur Erzielung adäquater Festigkeiten in der WEZ, mit sinkendem Kohlenstoffgehalt, eine Absenkung der Abkühlzeit bzw. Minimierung der Wärmeeinbringung während des Schweißens anzustreben.

Das Verhältnis aus der Streckgrenze zur Zugfestigkeit liefert einerseits eine Aussage über die Verformbarkeit des Werkstoffs. Ein niedriger Wert korreliert mit einer hohen Verformungsfähigkeit und umgekehrt. Ein anderer Interpretationsansatz des Festigkeitsverhältnisses ist die Spröbruchempfindlichkeit während einer unvorhergesehenen Überbeanspruchung. Ein abnehmendes Verhältnis bietet eine größere Reserve bis zum Eintreten des Bruches.

Offensichtlich fällt das Verhältnis aus R_e/R_m im GWS des S700MC höher als im Vergleich zum S690QL aus, Abbildung 82. Dies lässt auf eine höhere Kaltverformung des S700MC schließen, mit dem Ziel die Werkstofffestigkeit, insbesondere die Streckgrenze, zu erhöhen. Dies führt zu einer minimierten Verformbarkeit des S700MC. Die Abnahme des Festigkeitsverhältnisses kann durch die Wechselwirkung zwischen den Verfestigungsmechanismen und der Herstellung abgeleitet werden. Eine Temperatureinwirkung bzw. der Wärmeeintrag durch den Schweißprozess hebt die Festigkeitssteigerung durch die Zunahme der Korngröße und Erholung der eingebrachten Deformation (Versetzungen) auf und reduziert deutlich die Streckgrenze, vgl. Abbildung 80.

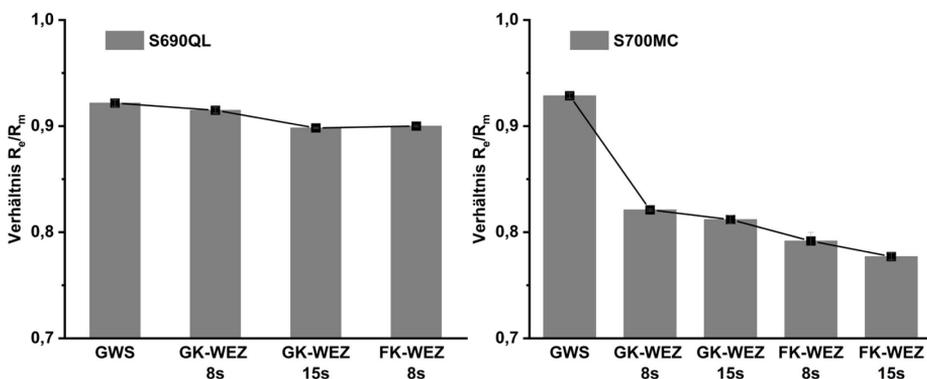


Abbildung 82: Vergleich Verhältnis R_e/R_m zwischen GWS und WEZ

Die prozentuale Abnahme der Streckgrenze gegenüber der Zugfestigkeit des S700MC ist deutlich größer. Infolgedessen sinkt das Verhältnis aus R_e/R_m deutlich ab, siehe Abbildung 82. Eine Erhöhung der Streckenenergie bzw. der $t_{8/5}$ -Zeit lässt das Verhältnis weiter abfallen auf unter 0,8 in der FK-WEZ-15s.

Die Abnahme der Verhältnisse in der WEZ des S690QL steht im Zusammenhang mit einer relativ starken Zunahme der Zugfestigkeit durch die Aufhärtung im Vergleich zur Streckgrenze.

Die Wirkung eines Schweißtemperatur-Zeit-Zyklus auf die Bruchdehnung verdeutlicht die Abbildung 83. Im direkten Vergleich verfügt der S700MC (GWS) aufgrund seiner aufeinander abgestimmten Legierung mit den Herstellungsparametern über eine ausgezeichnete Bruchdehnung von über 20 %. Der vergütete S690QL liegt deutlich unterhalb von 20 %. Beide Werkstoffe sind in der GK-WEZ von einer starken Abnahme der Bruchdehnung betroffen.

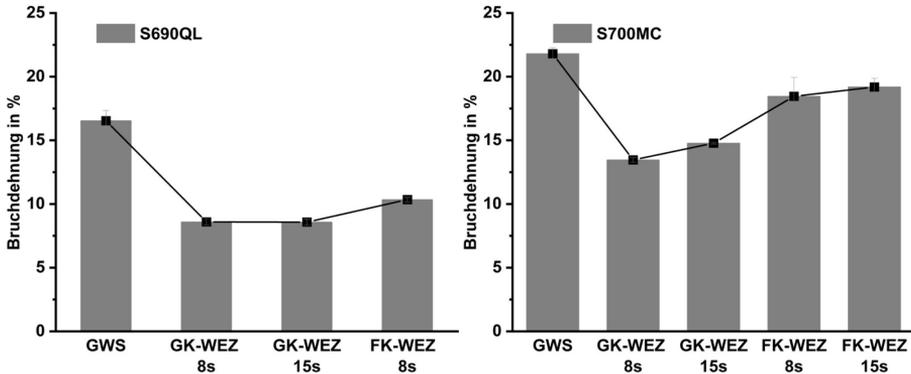


Abbildung 83: Vergleich Bruchdehnung zwischen GWS und WEZ

Eine Anhebung der Abkühlzeit auf 15 s hat in der GK-WEZ des S690QL keinen signifikanten Einfluss. Demgegenüber hat der S700MC durch die Erhöhung eine leichte Anhebung der Bruchdehnung zu verzeichnen. Dieser Zusammenhang wird in [81] zum Einfluss der $t_{8/5}$ -Zeit auf die Bruchdehnung ebenfalls mit einem Anstieg der Bruchdehnung in der GK-WEZ belegt. Die Abbildung 83 verdeutlicht den Korngrößeneffekt auf die Bruchdehnung anhand der Zunahme in der FK-WEZ des S690QL und S700MC gegenüber der GK-WEZ. Die Abnahme der Bruchdehnung in der FK-WEZ gegenüber dem GWS des S700MC fällt vergleichsweise gering aus. Die metallurgische Stabilisierung der Korngröße durch die Mikrolegierungselemente und deren Löslichkeitsprodukte im Temperaturbereich der FK-WEZ ist deutlich wirksamer. Die nahezu konstant bleibende Korngröße (Abbildung 63) minimiert den Grad der Abnahme in der Bruchdehnung. Die abgesenkte Härte bzw. Zunahme des ferritischen Phasenanteils in der FK-WEZ führt zu einem relativ hohen Niveau der Bruchdehnung.

Die absoluten Werte der Bruchdehnung sind stark abhängig von der Probengeometrie, insbesondere von der Länge und dem Durchmesser. Infolgedessen sind die Dehnungswerte nicht miteinander vergleichbar, wohl aber relativ zu einander. Aus diesem Grund wird die Bruchdehnung für weitere Untersuchungen, insbesondere unter Wasserstoffeinfluss, in dieser Arbeit weiter betrachtet und diskutiert. Ein weiterer wichtiger Kennwert zur Beurteilung des Verformungsvermögens der untersuchten Werkstoffe ist die Brucheinschnürung. Für die notwendige Auswertung wird die jeweilige Bruchfläche zugrunde gelegt. Die Abbildung 84 stellt die Brucheinschnürung des S690QL und S700MC im Vergleich zur WEZ dar.

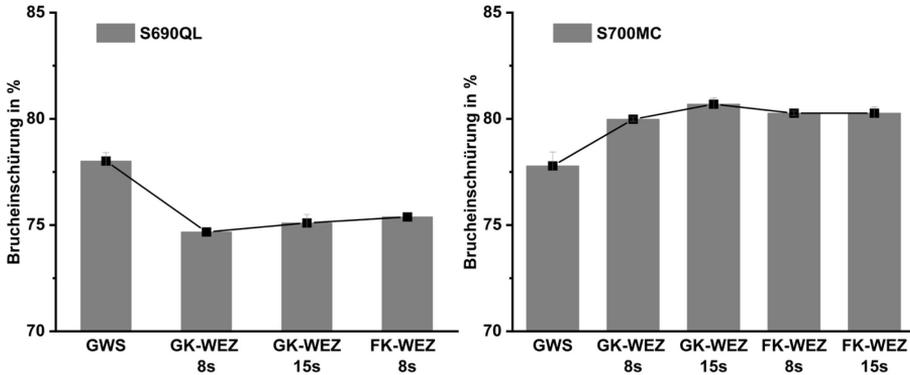


Abbildung 84: Vergleich Brucheinschnürung zwischen GWS und WEZ

Die beiden Diagramme verdeutlichen einen entgegengesetzten Effekt. Im S690QL nimmt die Brucheinschnürung in der GK- bzw. FK-WEZ unter den zugrunde gelegten simulierten Schweiß-Temperatur-Zyklen grundsätzlich ab. Die stärkste Degradation erfährt die GK-WEZ mit einer Abkühlzeit von 8 s. Die Anhebung dieser auf 15 s führt zu einem Anstieg in der Brucheinschnürung. Die Absenkung der Härte die Verschiebung der Phasenanteile zu einem steigenden Anteil Zwischenstufengefüge erhöhen die Fähigkeit einer stärkeren Verformung nach der Gleichmaßdehnung im Bereich der Einschnürung bis zum Bruch. Die Zunahme der Duktilität durch ein feineres Korn zeigt sich in der FK-WEZ des S690QL, welche die maximale Brucheinschnürung in der WEZ vorweist.

Die Aufhebung der festigkeitssteigernden Mechanismen im S700MC im Zusammenhang mit einer niedrigeren Umwandlungshärtung und abgesenkter Fähigkeit zur Mischkristallverfestigung durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt wirken sich positiv auf das lokalisierte Verformungsvermögen nach der Gleichmaßdehnung aus. Die Ergebnisse zeigen durch den Abbau interagierender Ausscheidungen mit den Versetzungen eine minimierte Gesamtbruchdehnung in der WEZ (Abbildung 83). Die Zunahme der Brucheinschnürung in der WEZ ist durchaus möglich. Die Abnahme des Festigkeitsverhältnisses im S700MC begünstigt die Fähigkeit der Verformung und damit einen Anstieg der Brucheinschnürung der WEZ im Vergleich zum GWS des S700MC. Dies belegt eine gute plastische Reserve in der WEZ des S700MC trotz der niedrigeren Festigkeiten, und ist im Fall einer Überlastung, wie auch das niedrigere Verhältnis R_e/R_m in der WEZ im Vergleich zum GWS signalisiert, gegenüber dem vergüteten Zustand im Vorteil. Bialobrzeska et al. [265] dokumentieren ebenfalls eine Zunahme der Brucheinschnürung bei einer Anhebung der Spitzentemperatur von 1100 °C auf 1200 °C.

Auf Basis der Brucheinschnürung wird die wahre Bruchdehnung in Abbildung 85 gemäß der Gl. 31 ermittelt. Die Ergebnisse sind qualitativ ähnlich zur Abbildung 84. Die entsprechenden Erläuterungen zur Anwendbarkeit bzw. Übertragbarkeit der wahren Bruchdehnung als geometrieunabhängigen Kennwert zur Bewertung der Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff erfolgen anschließenden Kapitel 5.3. Die Ergebnisse der wahren Bruchdehnung in der WEZ aus der Abbildung 85 lassen keine direkte Bewertung zur Werkstoffschädigung durch Wasserstoff zu. Die Höhe der wahren Bruchdehnung kann nicht direkt als Indikator für eine Bewertung der Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften herangezogen werden.

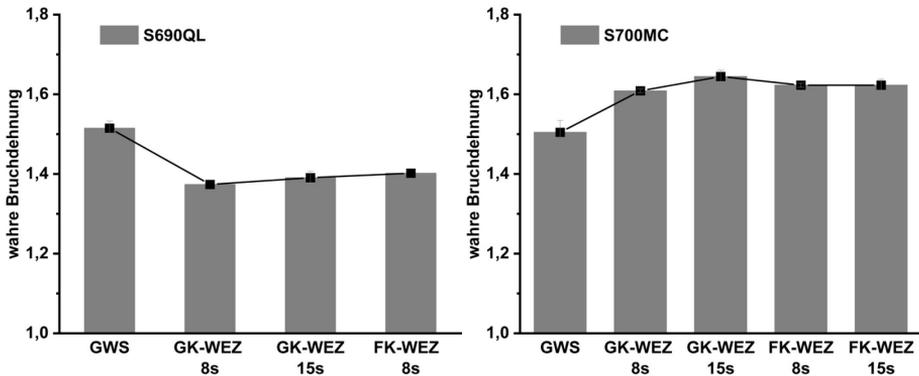


Abbildung 85: Vergleich wahre Bruchdehnung zwischen GWS und WEZ

In der Arbeit von Rhode [209] wurde für die GK-WEZ eines T24 analog eine wahre Bruchdehnung oberhalb der FK-WEZ im wasserstofffreien Zustand ermittelt. Entgegen der anfänglich höheren wahren Bruchdehnung in der GK-WEZ wird diese signifikant mit steigender Wasserstoffkonzentration stärker degradiert. Der untersuchte T24 weist im GWS eine höhere wahre Bruchdehnung auf, allerdings zeigt dieser eine niedrigere Resistenz gegenüber der FK-WEZ auf [209].

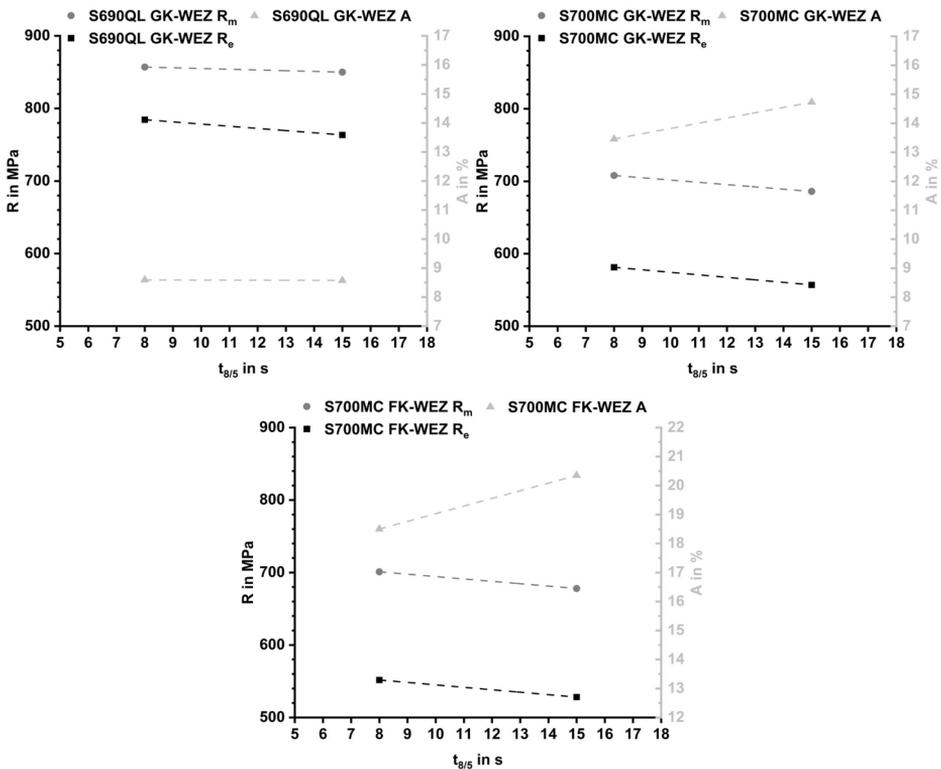


Abbildung 86: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der GK-WEZ im S690QL und S700MC und FK-WEZ des S700MC

Diese Beispiele verdeutlichen die Komplexität der Interaktion aus einer Wasserstoffkonzentration, einer Beanspruchung und der Mikrostruktur, welche die Werkstoffschädigung beeinflussen.

Die Abbildung 86 zeigt die Veränderung der mechanischen Eigenschaften in der WEZ beider Güten in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit im wasserstofffreien Zustand. Beide Werkstoffe reagieren mit einer Absenkung der maximalen Zugfestigkeit bei einer Anhebung der Abkühlzeit von 8 s auf 15 s. Zusammengefasst in der Tabelle 14 erfährt der S700MC eine stärkere prozentuale Absenkung in der Zugfestigkeit. Im Vergleich zur Abnahme der Zugfestigkeit des S690QL fällt die prozentuale Absenkung der Streckgrenze stärker aus. Nahezu auf konstantem Niveau verbleibt die Bruchdehnung im S690QL. Der S700MC erfährt dagegen einen deutlichen Zuwachs in der Bruchdehnung mit steigender $t_{8/5}$ -Zeit. Bis auf marginale Unterschiede sind die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften in der FK-WEZ des S700MC mit abgesenkter Spitztemperatur analog zur GK-WEZ, siehe Abbildung 86 und vgl. Tabelle 14. Die Ergebnisse zum Einfluss der $t_{8/5}$ -Zeit (Streckenenergie bzw. Wärmeeinbringung) auf die mechanisch-technologischen Gütewerte in der WEZ lassen eine stärkere Abhängigkeit vom Schweißarbeitsbereich im thermomechanisch hergestellten S700MC ableiten. Die Zunahme der $t_{8/5}$ -Zeit führt zu einer deutlichen Abnahme sowohl in der Streckgrenze als auch in der Zugfestigkeit.

Tabelle 14: Vergleich des Einflusses der Wärmeführung ($t_{8/5}$ - Zeit) auf die mechanischen Eigenschaften des S690QL und S700MC

$t_{8/5}$ -Zeit	S690QL GK-WEZ			S700MC GK-WEZ			S700MC FK-WEZ		
	R_m	R_e	A	R_m	R_e	A	R_m	R_e	A
8s → 15s	- 0,82 %	- 2,67 %	-	- 3,1 %	- 4,18 %	+ 8,6 %	- 3,28 %	- 4,28 %	+ 9,1 %

Einhergehend mit der verringerten Festigkeit ist eine Zunahme der Bruchdehnung. Die Ergebnisqualität zur Abhängigkeit der Abkühlzeit auf die mechanischen Eigenschaften lässt anhand der ähnlichen prozentualen Veränderung sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ schließen.

Der Unterschied ist die Ausprägung und Größe des Bereiches der Entfestigung in der WEZ. Qualitativ entfestigt der S690QL unterhalb A_{c1} . Demgegenüber findet die Entfestigung beim S700MC oberhalb dieser Temperatur in Richtung der FK-WEZ statt. Für einen vergüteten höherfesten FKB ist eine Erweichung im Bereich der A_{c1} -Temperatur ausgeprägt. Falkenreck [248] ermittelte in einem vergüteten Stahl den Bereich niedrigster Härte bzw. eine signifikanten Härteabfall um 700 °C. Der S700MC ist äußerst stabil bis zur A_{c1} -Temperatur gegenüber einer Veränderung der mechanisch technologischen Gütewerte [79, 80]. Vor allem der geringere Kohlenstoffgehalt der festen Lösung im Bainit des S700MC führt zu einer wesentlich höheren Unempfindlichkeit gegenüber einem Anlassprozess. Bainitische Stähle, welche starke carbidbildende Elemente enthalten, können sekundäre Härtungsphänomene, ähnlich wie bei martensitischen Stählen [266, 267], vorweisen. In [266] wird über die Möglichkeit einer Verringerung der Härte in diesem Bereich durch eine Überalterung bereits vorhandener Ausscheidungen, von der Wiederherstellung von Versetzungen oder anderen Defekten berichtet. Der vergütete S690QL zeigt einen deutlich höheren Anteil der Umwandlungshärtung, wodurch in der WEZ, abhängig von der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit, die Festigkeit ansteigt bzw. kompensiert wird. Die deutlich niedrigeren mechanisch-technologischen Eigenschaften der FK-WEZ des S700MC gegenüber der GK-WEZ hängen stark von der Austenitisierungstemperatur (Spitztemperatur) ab. Mit abnehmender Austenitisierungstemperatur werden die Ausscheidungen nicht ausreichend gelöst (keine oder nur teilweise in Lösung gehen) und die Bildung feiner Ausscheidungen bei der anschließenden Abkühlung ist nicht mehr möglich [267]. Die Ausprägung der

Entfestigung im wärmebeeinflussten GWS hängt signifikant von der chemischen Zusammensetzung und der Verzögerung der Umwandlung des Stahls ab [268].

Es bleibt festzuhalten, dass die Mechanismen zur Erreichung einer bestimmten Werkstofffestigkeit, hervorgerufen durch die Mikrolegierungsbestandteile, die verringerte Wirkung des niedrigen Kohlenstoffgehalts kompensieren und einen wichtigen Beitrag zur Gesamtfestigkeit eines thermomechanisch hergestellten FKB beisteuern. Die Ausscheidungshärtung des S700MC durch sehr feine MX-Phasen ist ein signifikanter Mechanismus zur Festigkeitssteigerung durch das Blockieren der Bewegung von Versetzungen, welche im Abkühlprozess im Ferrit entstehen. Das Hauptproblem während der Einwirkung eines thermischen Schweißzyklus ist der Verlust der mechanischen Eigenschaften, welche bei der thermomechanischen Herstellung erzeugt wurden. In Abhängigkeit des thermischen Zyklus ist mit einer anteiligen Auflösung der zur Festigkeitssteigerung beitragenden Ausscheidungen und einem unkontrollierten Wiederausscheiden zu rechnen. Die Gefügeanalyse der WEZ belegt die Auflösung stabilisierender Ausscheidungen (MX-Phasen) beginnend bei 900 °C. Eine Zunahme der Temperatur in Richtung GK-WEZ führt zu einer nahezu komplett in Lösung gegangenen Ausscheidungscharakteristik. Die Höhe der Abnahme der Festigkeiten hängt sehr stark von den angewandten Verfestigungsmechanismen und der Wärmebehandlung ab. Es ist nicht möglich, die Gefügeveränderung, hervorgerufen durch eine schweißtechnische Verarbeitung, und somit die Eigenschaften des thermomechanisch hergestellten M-Stahl nach dem Warmwalzen zu erhalten bzw. wiederherzustellen. Die Ergebnisse belegen, dass ein hoher Energieeintrag (hohe $t_{8/5}$ -Zeit) in der WEZ, insbesondere beim M-Stahl, die Festigkeiten (Härte) herabsetzen. Die lokale Entfestigung beeinträchtigt jedoch nicht notwendigerweise die globale Festigkeit (Verbindungsfestigkeit der Schweißnaht), welche auf die Zwänge eines stärkeren Schweißguts bzw. des unbeeinflussten GWS zurückzuführen ist [269]. Um diesen Effekt effizient auszunutzen, ist es ratsam die Zone der Entfestigung in der WEZ nicht über die Blechdicke ansteigen zu lassen. In [269] wird vorgeschlagen, die Schweißnaht overmatched auszulegen, um eine Dehnungskonzentration im Bereich des Festigkeitsabfalls in der WEZ, welche das Bruchverhalten signifikant beeinflusst, zu vermeiden.

Der Fokus der bisherigen Betrachtungen bestand darin, die mechanisch technologischen Gütwerte in der WEZ beider Stahlsorten im wasserstofffreien Zustand zu charakterisieren. In den folgenden Abschnitten wird die Gefügestruktur der WEZ unter Wasserstoffeinfluss und mit einer Beanspruchung im Zugversuch überlagert. Die Interaktion aus einer Wasserstoffkonzentration, einer Mikrostruktur und einer Beanspruchung ist ein wichtiger Fokus in der Erforschung der Werkstoffschädigung von höherfesten FKB.

S690QL GK-WEZ-8s

Die Wirkung des aufgenommenen atomaren Wasserstoffs in der GK-WEZ mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 8 s auf die Streckgrenze ist in der Abbildung 87 dargestellt. Deutlich zu sehen ist der Effekt einer Streckgrenzenerhöhung analog zum GWS des S690QL. Die Streckgrenze steigt auf bis zu 800 MPa bei einer Wasserstoffkonzentration von rund 3 ppm an. Im direkten Vergleich erfährt der GWS einen, ausgehend von einer niedrigeren Streckgrenze im wasserstofffreien Zustand, größeren Zuwachs um circa 40 MPa.

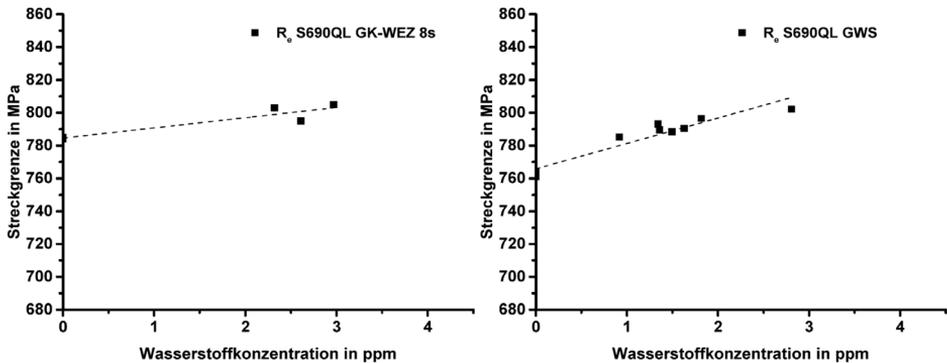


Abbildung 87: Vergleich der Zunahme der Streckgrenze des S690QL GK-WEZ-8s (links) und des GWS (rechts)

Aus dem Vergleich beider Werkstoffzustände geht ein ähnliches Festigkeitsniveau von circa 800 MPa bei einer Konzentration von 3 ppm hervor. Die prozentuale Steigerung der Streckgrenze durch Wasserstoff liegt im GWS bei circa 5 % und in der GK-WEZ bei circa 2 %. Der GWS verfügt über ein höheres Potential einer Verfestigung (Streckgrenzenerhöhung). Die festigkeitssteigernde Wirkung des Wasserstoffs durch eine interstitielle Wirkung, analog dem Kohlenstoff, ist nachweisbar. Bereits der Vergleich zwischen dem GWS und der GK-WEZ belegen zum einen die starke Abhängigkeit vom Werkstoff bzw. von der Mikrostruktur und zum anderen von der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration. Eine weitere Zunahme der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration führt in der GK-WEZ zu einer Abnahme der Streckgrenze, siehe Abbildung 88.

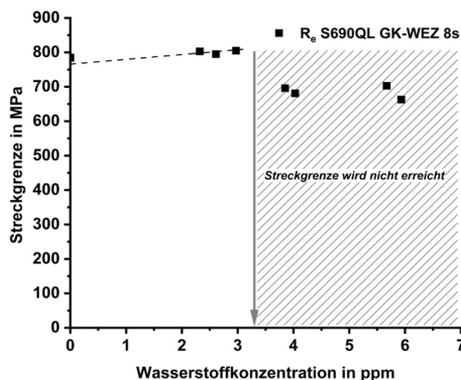


Abbildung 88: Kombination aus Streckgrenzenerhöhung und Streckgrenzenabnahme des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Dargestellt ist ein Bereich (schraffiert) ab dem die Streckgrenze mit steigender Wasserstoffkonzentration abnimmt. Ab einem Wert von 3 ppm fällt die Streckgrenze unterhalb des wasserstofffreien Zustands. Diese Konzentration wird als eine Grenzkonzentration interpretiert.

Die Analyse der maximalen Zugfestigkeit der GK-WEZ-8s belegt im wasserstofffreien Zustand die bereits diskutierte Festigkeitssteigerung auf über 850 MPa, siehe Abbildung 89. Der Eintrag von Wasserstoff in die GK-WEZ-8s führt zu einer erheblichen Abnahme der maximalen Zugfestigkeit. Die Abbildung 89 verdeutlicht, dass die maximale Zugfestigkeit bereits bei niedrigen Konzentrationen nicht mehr erreicht werden kann. Ein Effekt des Verfestigens in Verbindung mit einem Festigkeitszuwachs ist im Vergleich zum GWS in der GK-WEZ-8s des S690QL nicht mehr nachweisbar, vgl. Abbildung 89. Zu übertragbaren Ergebnissen kam Zimmer [7, 88] mit ebenfalls einem leichten Anstieg der Zugfestigkeit im Auslieferungszustand, jedoch nicht in der WEZ.

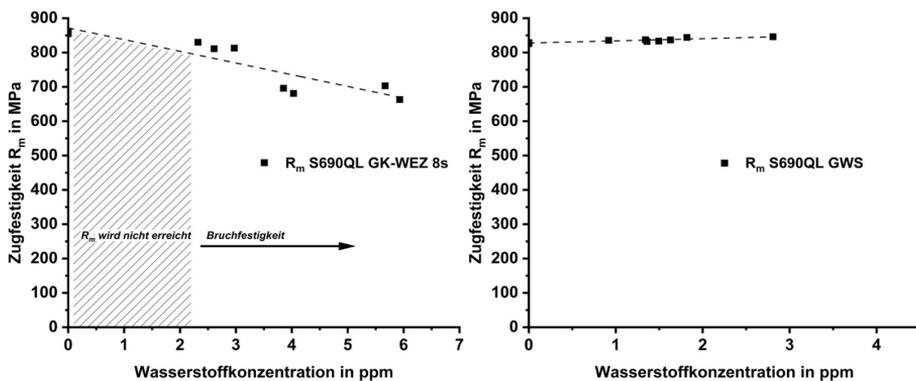


Abbildung 89: Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ 8s (links) und GWS (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Die Verbindung der Darstellungen in Abbildung 88 und Abbildung 89 ist, dass diese Mikrostruktur der GK-WEZ-8s des S690QL über keine ausreichende plastische Reserve mehr verfügt. Die erreichte Streckgrenze bei 3 ppm stellt zugleich die maximal erreichbare Festigkeit (Bruchfestigkeit) dar. Nominell ist ein Anstieg der Streckgrenze in der Abbildung 88 zu verzeichnen. Diesem Zusammenhang überlagert ist ein Versagen der Proben, bevor der plastische Bereich eintreten kann. Aus sicherheitsrelevanter Sicht ist ab einer Konzentration von 2 ppm in der GK-WEZ des S690QL mit einem Versagen im elastischen Bereich zu rechnen. Die Möglichkeit des Bruchs unterhalb der nominellen Streckgrenze ist gegeben.

Zur Verdeutlichung der plastischen Reserve, bspw. bei einer Überlastung, wird das bereits diskutierte Verhältnis aus Streckgrenze zur Zugfestigkeit herangezogen. In der Abbildung 90 ist die starke Zunahme des Verhältnisses in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration gegenübergestellt. Das Verhältnis steigt deutlich mit zunehmender Wasserstoffkonzentration auf 1 an. In dem gekennzeichneten Übergangsbereich ab 3 ppm liegt in der Mikrostruktur keine plastische Reserve mehr vor. Die Zugfestigkeit fällt mit der Streckgrenze aufeinander. Dieser Zusammenhang stellt eine Nullduktilität dar. Die GK-WEZ-8s ist ab dem Übergangsbereich um 3 ppm komplett versprödet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Gefügestruktur mit einem Festigkeitsverhältnis von 1 bereits unterhalb der Streckgrenze versagt.

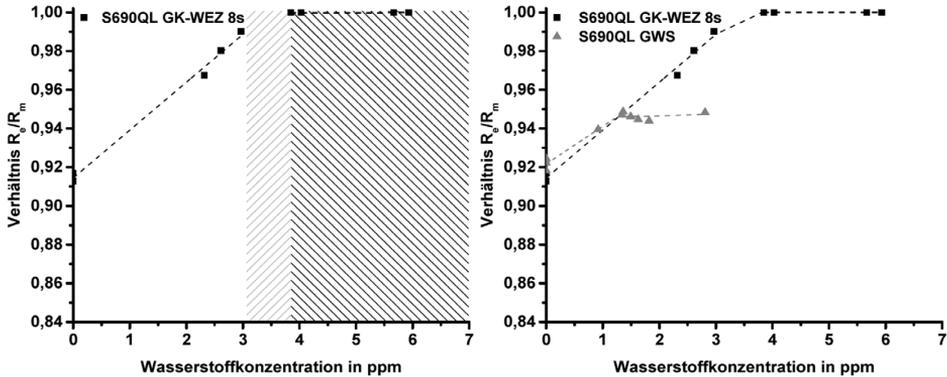


Abbildung 90: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration, kritischer Bereich kennzeichnet den Abfall der Dehngrenze unterhalb der Zugfestigkeit im Vergleich zum GWS

Das rechte Diagramm in der Abbildung 90 zeigt das Festigkeitsverhältnis des Auslieferungszustands im Vergleich zur GK-WEZ mit 8s. Die metallurgische Wirkung des Wasserstoffs ist annähernd analog bis circa 1,5 ppm aufgrund eines übertragbaren Anstiegs des Festigkeitsverhältnisses. Der aufgenommene Wasserstoff unterdrückt in der GK-WEZ, wie bereits erörtert, komplett die Zunahme der Zugfestigkeit, wodurch das Festigkeitsverhältnis stark ansteigt.

Die bereits erörterten Auswirkungen auf die Festigkeiten in der GK-WEZ lassen auf eine deutliche degradierende Wirkung der Verformungsgrößen schließen. In der Abbildung 91 sind sowohl die Bruchdehnung als auch die Brucheinschnürung der GK-WEZ-8s im Vergleich zum GWS dargestellt.

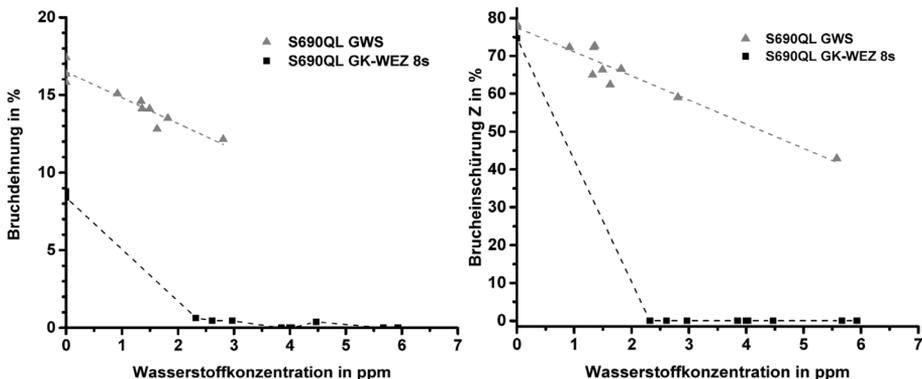


Abbildung 91: Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum GWS

Zunächst zeigen beide Diagramme stark fallende Werte bei vergleichsweise geringer Wasserstoffkonzentration auf. In der GK-WEZ-8s ist im Bereich um 3 ppm nur noch eine sehr geringe Restbruchdehnung vorhanden. Diese kann durch einen diffusionsgesteuerten Prozess des Wasserstoffs hervorgerufen werden. Spannungen und auch Dehnungen rufen während des Zugversuches eine Wasserstoffverteilung hervor, sodass lokale Konzentrationsunterschiede in der Probe entstehen können. Dieser Wasserstoffgradient ermöglicht ein plastisches

Restdehnungsvermögen über den Prüfbereich. Gegenüber der Bruchdehnung weist die Brucheinschnürung in der Abbildung 91 rechts keinen Restwert mehr auf und infolgedessen ist dieses Gefüge vollständig versprödet. Metallurgisch kann davon ausgegangen werden, dass eine Bewegung oder ein Gleiten von Versetzungen nicht mehr stattfindet. Im Prüfbereich der Zugprobe wird die Verformung im Bereich der Gleichmaßdehnung vollständig unterdrückt. Die Bruchfläche entspricht der Ausgangsfläche vor der Beanspruchung. Die Verformungskenngröße der Brucheinschnürung dient als Berechnungsgrundlage für den bereits im GWS eingeführten Hydrogen Embrittlement Index (HDI). Dieser charakteristische Wert, durch den eine Klassifizierung bzw. ein Vergleich (Ranking) vorgenommen werden kann, ist für die GK-WEZ-8s des S690QL in der Abbildung 92 dargestellt. Der Wert 0 stellt den wasserstofffreien Zustand mit normalem Verformungsvermögen des Werkstoffes dar.

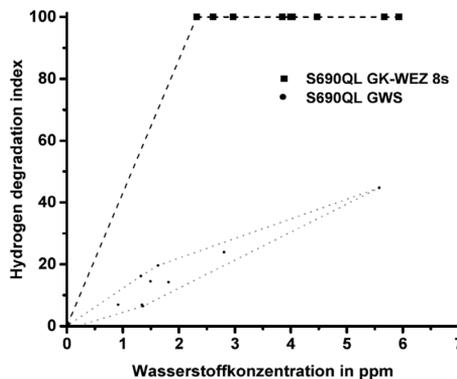


Abbildung 92: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL GK-WEZ-8s und GWS

Mit einer Zunahme der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration und der damit einhergehenden Erhöhung des HDI bis auf 100 ist ein Werkstoffzustand erreicht, welcher die komplette Versprödung widerspiegelt. Die GK-WEZ-8s des S690QL ist von einem starken Anstieg des Indexes bereits bei vergleichsweise niedrigen Wasserstoffkonzentration bis 2 ppm geprägt. Oberhalb von 2 ppm folgt ein Werkstoffzustand des kompletten Duktilitätsverlustes. Dieses Gefüge verfügt über keinerlei plastischer Reserve. Deutlich flacher steigt der HDI im GWS des S690QL an und bietet bis 6 ppm deutlich höhere Reserven im plastischen Bereich.

In der Abbildung 93 sind die Bruchflächen der GK-WEZ mit einer $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s dargestellt. Beginnend mit der Bruchfläche a) und der Detailaufnahme b) im wasserstofffreien Zustand bis zur Bruchfläche e) und der Detailaufnahme f) mit fast 6 ppm Wasserstoff. Die Bruchfläche im wasserstofffreien Zustand ist durch duktile Anteile anhand der Wabenstruktur bzw. Grübchenbildung im Bereich der Einschlüsse (Abbildung 93 b)) gekennzeichnet. Die Analysen der Bruchflächen unter Wasserstoff (c-f) belegen grundsätzlich einen hohen Anteil von Spaltbruch in der GK-WEZ-8s des S690QL. Eine vergleichsweise geringe Wasserstoffkonzentration von circa 2,3 ppm (Abbildung 93 d)) verschiebt den duktilen Bruchanteil deutlich zu einem Bruch mit sprödem Werkstoffverhalten in der GK-WEZ-8s des S690QL. Die Bruchflächen unter Wasserstoffeinfluss deuten auf eine interkristalline Initiierung der Werkstoffschädigung hin. Die Untersuchungen von Kim et al. [131], Huang et al. [130] untermauern den Effekt einer interkristallinen Initiierung, insbesondere an Einschlüssen, im abgeschreckten Zustand der GK-WEZ-8s. Das GK-WEZ-Gefüge zeigt bereits bei einer

Wasserstoffkonzentration von circa 2,3 ppm sekundäre Risse (Abbildung 93 c) und d)). Diese Erscheinungsform deutet auf eine sehr hohe Sensitivität gegenüber einer wasserstoffunterstützten Degradation der mechanischen Eigenschaften hin.

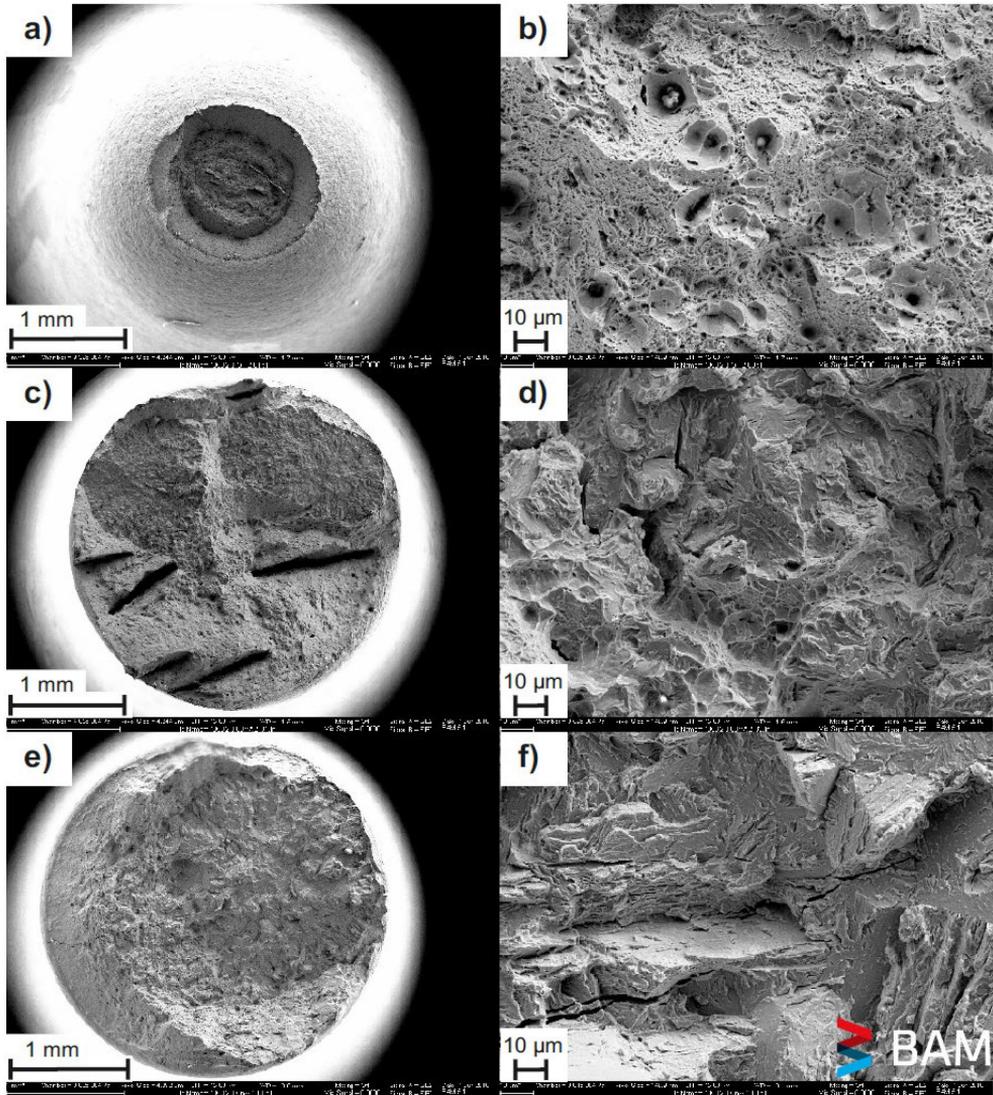


Abbildung 93: Bruchfläche des S690QL GK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,32 ppm, (e) und (f) mit 5,93 ppm

Zheng et al. [270] zeigten in Untersuchungen zum Einfluss der Sekundärrisse auf die Werkstoffschädigung durch Wasserstoff in einem bainitischen Stahl, dass die Bildung von Sekundärrissen die Spannungskonzentration lockert, Energie aufnimmt und somit die Degradation der mechanischen Eigenschaften reduziert.

Dieser Zusammenhang könnte einen Erklärungsansatz für die noch verbleibende Restbruchdehnung der GK-WEZ-8s bis circa 3 ppm in der Abbildung 91 liefern. Das Gefüge bei höherer Wasserstoffkonzentration in der Abbildung 93 f) ist geprägt durch die interkristalline Schädigung begleitet von Sekundärrissen. Diese Erscheinungsform spiegelt die sehr starke Werkstoffschädigung durch Wasserstoff wider.

S690QL GK-WEZ-15s

Eine Kernfrage dieser Arbeit ist die Wirkung einer gezielt beeinflussten WEZ im Schweißarbeitsbereich durch eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit auf die Degradation der mechanisch technologischen Güterwerte. Zunächst wird der Einfluss einer höheren $t_{8/5}$ -Zeit auf die Streckgrenze analysiert, siehe Abbildung 94. Die GK-WEZ-15s weist einen Anstieg der Streckgrenze bei niedrigen Konzentrationen bis circa 2 ppm auf. Diesem Effekt einer Festigkeitssteigerung folgt mitsteigender Wasserstoffkonzentration über 2 ppm eine Abnahme der Festigkeit. Dieses Werkstoffverhalten ist qualitativ ähnlich der GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit. Das rechte Diagramm in der Abbildung 94 verdeutlicht im Vergleich einige Unterschiede. Die drei Werkstoffzustände sind metallurgisch durch den angelassenen Martensit (Vergütungsgefüge) des GWS, das Härtegefüge (martensitisch) der GK-WEZ-8s und das Mixgefüge bainitisch/martensitisch der GK-WEZ-15s charakterisiert. Die Abbildung 94 zeigt ausgehend vom wasserstofffreien Zustand mit circa 770 MPa den höchsten Anstieg in der Streckgrenze in der GK-WEZ-15s, gefolgt vom GWS und abschließend die GK-WEZ-8s. Die Abnahme des martensitischen Anteils in der GK-WEZ-15s kann zu einer Absenkung der Versetzungsdichte führen. Infolgedessen steigt das Potential einer Verfestigung durch die interstitielle Wirkung des Wasserstoffs.

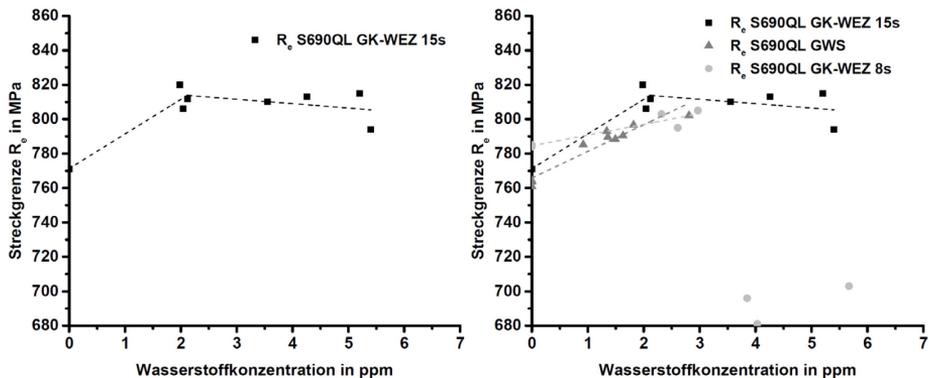


Abbildung 94: Streckgrenze des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Die Abnahme der Streckgrenze durch eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit führt zu einer Annäherung des Anstiegs an den GWS. Der vergleichsweise hohe Anstieg des GWS kann durch die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit den gebildeten Ausscheidungen, welche durch den Anlassvorgang generiert wurden, hervorgerufen werden. Die Abnahme der Streckgrenze mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ist im Vergleich zur GK-WEZ-8s weniger stark ausgeprägt.

Die Zugfestigkeit in der GK-WEZ-15s ist durch eine stetige Abnahme mit steigender Wasserstoffkonzentration geprägt, Abbildung 95. Die nominelle Zugfestigkeit ohne Wasserstoff liegt in der GK-WEZ-15s bei circa 850 MPa. Die maximale Festigkeitszunahme der Streckgrenze erfolgt bis circa 820 MPa. Diese verbleibt unterhalb der maximalen Zugfestigkeit im wasserstofffreien Zustand.

Der schraffierte Bereich zeigt auf, dass die Zugfestigkeit unter Wasserstoffeinfluss unmittelbar degradiert wird, wodurch diese die Bruchfestigkeit darstellt. Dieses Werkstoffverhalten ist anlog zur GK-WEZ-8s, vgl. Abbildung 89.

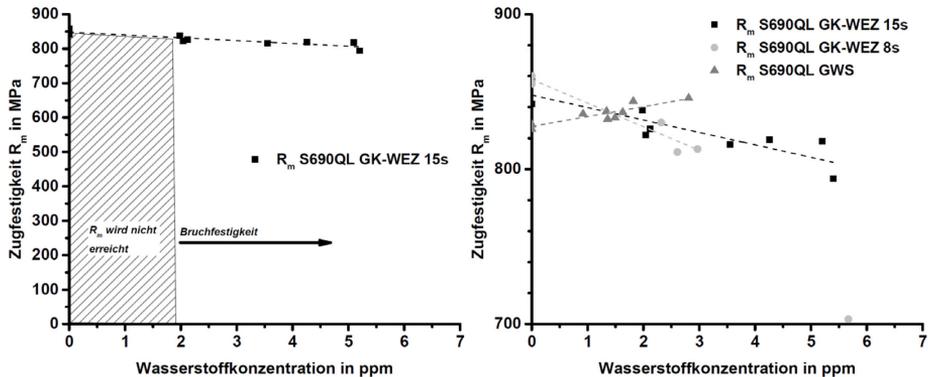


Abbildung 95: Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Eine Betrachtung der Veränderung der Zugfestigkeit in der rechten Darstellung (Abbildung 95) offenbart eine Abweichung in der Stärke der Degradation. Die Wirkung des Wasserstoffs ist, wie bereits im GWS erörtert, nicht zwangsläufig mit einer Degradation verbunden. Die Verfestigung des GWS über die Zunahme der Zugfestigkeit ist mit einer Degradation der Verformungskenngrößen (Bruchdehnung und Brucheinschnürung) überlagert. Der Werkstoff wird primär in seinem Verformungsvermögen geschädigt. Wie bereits erörtert, verfestigt sich die GK-WEZ-15s weniger stark im Vergleich zur niedrigen Abkühlzeit. Ausgehend von 850 MPa im wasserstofffreien Zustand der GK-WEZ-15s ist ein flacherer Abfall bis circa 3 ppm erkennbar. Mit steigender Wasserstoffkonzentration oberhalb von 3 ppm zeichnet sich eine höhere Resistenz gegenüber einer Degradation ab. Die Abnahme der Zugfestigkeit ist in der GK-WEZ-15s bis zu einer gelösten Wasserstoffkonzentration von fast 6 ppm annähernd linear fallend. Der Gefügestand der GK-WEZ-15s des S690QL verfügt noch über eine maximale Festigkeit von 800 MPa (Bruchfestigkeit). Demgegenüber fällt die GK-WEZ-8s auf unter 700 MPa ab, siehe Abbildung 95 bzw. Abbildung 88. Diese herabgesetzten mechanischen Eigenschaften sind äußerst kritisch zu bewerten, weil in der WEZ lokale erhöhte Zugeigenspannungen auftreten können. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass unabhängig von der Werkstofffestigkeit, Eigenspannungen in Höhe der Streckgrenze auftreten. Die Entstehung hoher lokaler Schweißigenspannungen im Bereich der nominellen Streckgrenze und das Absenken der Festigkeiten, insbesondere die maximale Zugfestigkeit, kann in Überlagerung zu einer risskritischen Situation führen. An Übergangsbereichen von Schweißgut zur WEZ können lokale Eigenspannungsmaxima oberhalb der Streckgrenze auftreten [143]. Schröpfer [75] führt ebenfalls an, dass eine ungünstige Beanspruchung dann vorliegt, wenn die maximalen Quereigenspannungen in der WEZ oder im Übergangsbereich von Schweißgut zur WEZ liegen. Grundlegend muss an dieser Stelle aufgezeigt werden, dass die relative Degradation des Verformungsvermögens (Bruchdehnung und Brucheinschnürung) im Vergleich zu den Festigkeiten deutlich stärker ausgeprägt ist.

Die Abbildung 96 zeigt den Zusammenhang des Verhältnisses aus Streckgrenze zur Zugfestigkeit mit steigender Wasserstoffkonzentration in der GK-WEZ-15s des S690QL. Der Wert steigt vom wasserstofffreien Zustand bis 2 ppm deutlich an. In einem Bereich von 2 ppm bis über 4 ppm steigt das Verhältnis auf 1 an.

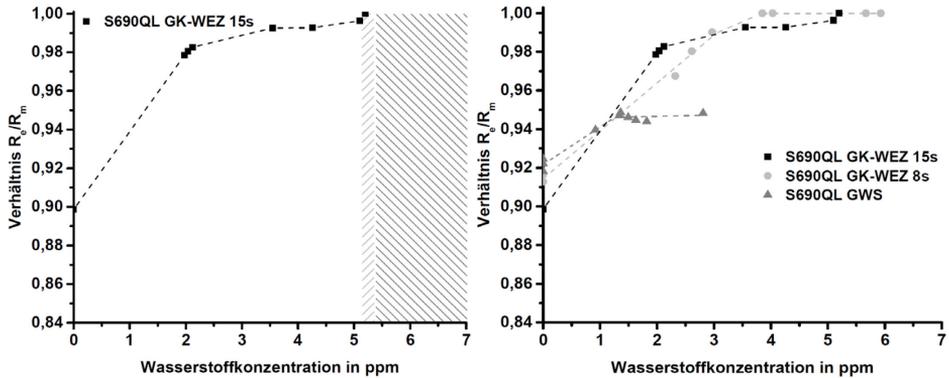


Abbildung 96: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration mit kritischem Bereich (Abnahme der Dehngrenze unterhalb der Zugfestigkeit) und Vergleich zur GK-WEZ 8s mit GWS (rechte Darstellung)

Der Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze ist bei circa 5,2 ppm erreicht. Die plastischen Reserven sind komplett unterbunden und das Gefüge ist vollständig versprödet. Im Vergleich zur GK-WEZ-8s ist ein leicht stärkerer Anstieg zu verzeichnen. Dem folgt eine Abnahme des Anstiegs und daraus abgeleitet kann die GK-WEZ-15s eine noch verbleibende Restplastizität vorweisen. Das Verhältnis der GK-WEZ-8s steigt stetig bis zum Zusammenfall bei circa 4 ppm an. Der GWS zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Dieser ist zunächst charakterisiert durch einen Anstieg des Verhältnisses bis circa 1,5 ppm. Eine weitere Zunahme der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration führt zu keinem weiteren Anstieg des Verhältnisses, siehe Abbildung 96. Im Vergleich zur GK-WEZ wird im GWS kein Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze beobachtet. Eine für diese Mikrostruktur stark schädigende Wasserstoffkonzentration wurde durch die elektrochemische Wasserstoffbeladung nicht erreicht und ist darüber hinaus in der schweißtechnischen Fertigung nicht realistisch. Die nachweislich leicht erhöhte plastische Reserve durch die Erhöhung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8s auf 15s zeichnet sich auch in der Bruchdehnung ab, siehe Abbildung 97.

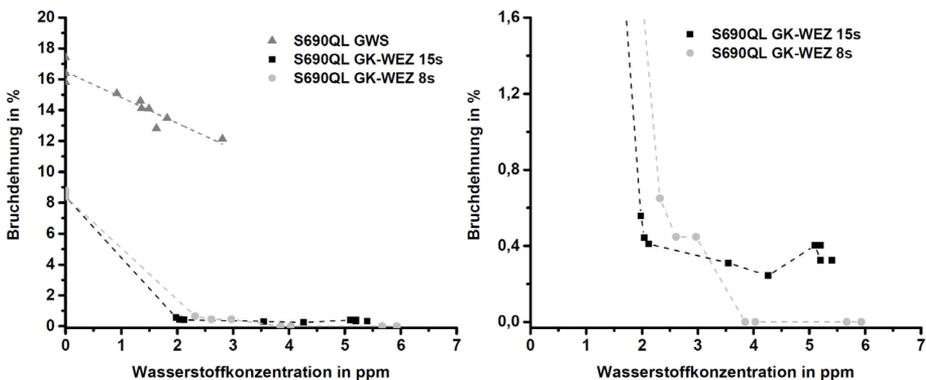


Abbildung 97: Bruchdehnung des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Im linken Diagramm sind beide GK-WEZ durch eine anfänglich starke Abnahme der Bruchdehnung mit steigender Wasserstoffkonzentration geprägt. Im Bereich von circa 2 ppm ist die Bruchdehnung von 8 bis 9 % ohne Wasserstoff auf unterhalb von 1 % gesunken. Der GWS ist von einer stetigen Abnahme der Bruchdehnung mit steigender Wasserstoffkonzentration geprägt, wobei der Anstieg kleiner ausfällt und die Bruchdehnung im Bereich von 2 bis 3 ppm deutlich erhöht ist. Die Analyse der Bruchdehnung im niedrigen Bereich belegt die noch vorhandene Restreserve in der Bruchdehnung der GK-WEZ-15s im Vergleich zu 8s, rechte Darstellung Abbildung 97. Im Bereich um 3 ppm fällt die Bruchdehnung der GK-WEZ-8s komplett auf null. Die GK-WEZ-15s verzeichnet ein leicht erhöhtes Restniveau an Bruchdehnung im Bereich von 2 ppm bis 6 ppm. Schlussfolgernd führt eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit zu einer Erhöhung der Bruchdehnung im vergüteten FKB.

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand zeigt sich die unterschiedliche Wirkung des Wasserstoffs, ausgehend von der Werkstoffklasse, auf die mechanischen Eigenschaften, bspw. auf die Festigkeiten und die Bruchdehnung, und darüber hinaus die starke Herabsetzung der Brucheinschnürung [88, 139, 271-273]. Die Abbildung 98 verdeutlicht die Unterschiede in der GK-WEZ mit unterschiedlicher $t_{8/5}$ -Zeit im vergüteten FKB S690QL. Eine Verlagerung der Phasenanteile bei einer Erhöhung der Abkühlzeit, wie im Kapitel 5.1 beschrieben, bewirkt im vergüteten S690QL eine deutliche Anhebung der Brucheinschnürung. Auffallend ist die nahezu deckungsgleiche Abnahme der Brucheinschnürung in beiden GK-WEZ bis circa 2 ppm, linkes Diagramm in der Abbildung 98.

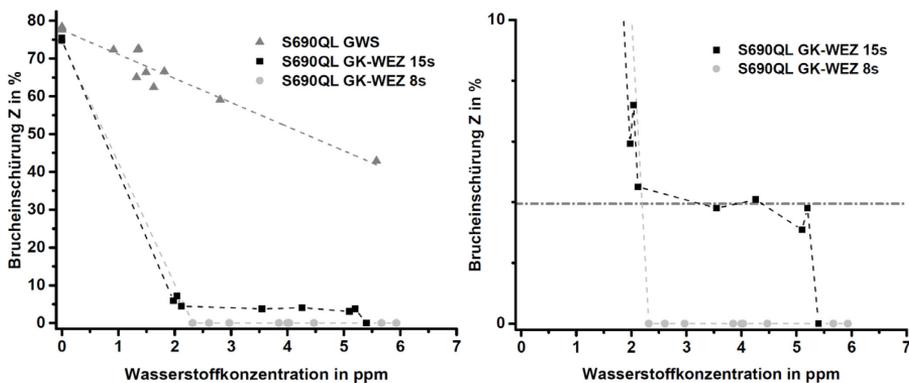


Abbildung 98: Brucheinschnürung des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum GWS

Als Referenz zeigt auch hier das Gefüge im GWS des S690QL eine nahezu lineare Abnahme der Brucheinschnürung von knapp unterhalb von 80 % auf circa 45 % bis circa 6 ppm. Die Fähigkeit einer Verformung der GK-WEZ-15s im Bereich der lokalen Einschnürung nach dem Überwinden der Gleichmaßdehnung belegt das höhere Niveau der Brucheinschnürung von 2 ppm bis 5,5 ppm im rechten Diagramm in der Abbildung 98. Ab einer Wasserstoffkonzentration von circa 5,5 ppm fällt die Brucheinschnürung auf null ab. Demgegenüber verfügt die GK-WEZ-8s ab circa 2,5 ppm über keine Brucheinschnürung mehr, weil das Gefüge komplett versprödet ist. Zusammengefasst zeigt sich das Werkstoffverhalten der GK-WEZ mit verschiedenen Abkühlzeiten bzw. Streckenenergie in der Abbildung 99 durch die Auswertung des HDI.

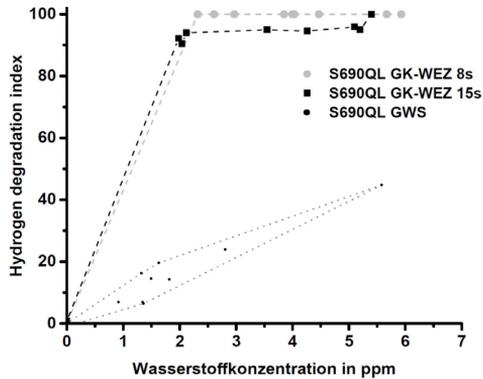


Abbildung 99: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL GK-WEZ-15s, -8s und GWS

Der komplett versprödete Werkstoffzustand in der GK-WEZ-8s tritt bei einer Wasserstoffkonzentration ab 2 ppm auf. Die Anhebung der Abkühlzeit auf 15s und damit verbunden eine Umverteilung der Phasenanteile von martensitisch zu bainitisch verschiebt die vollständige Versprödung auf circa 5,5 ppm. Der Bereich von 2 ppm bis 5 ppm ist durch eine geringe Reserve an plastischem Verformungsvermögen gekennzeichnet. Unabhängig davon ist auch diese Mikrostruktur von einer sehr hohen Werkstoffschädigung durch Wasserstoff geprägt, vgl. Abbildung 100. Die Bruchfläche des wasserstofffreien Zustands in der Abbildung 100 b) ist durch eine Vielzahl von Grübchen charakterisiert, wodurch ein duktiler Bruch eintritt. Im Bereich der Einschlüsse sind ausgeprägte tiefe Grübchen mit starker Verformung erkennbar. Die Abbildung 100 c) und d) repräsentiert die Bruchfläche bei einer Wasserstoffkonzentration von circa 2 ppm. Deutlich zu sehen ist das Umschlagen des Bruchmodus zu einem transkristallinen Sprödbbruch, Abbildung 100 f). Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen in der Arbeit von Zimmer [88]. Hinzu kommen Anteile von Quasispaltbruchflächen mit rauer Oberfläche. Auffallend im Vergleich zur GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Abkühlzeit in der Abbildung 93 ist der geringere Anteil von Sekundärrissen.

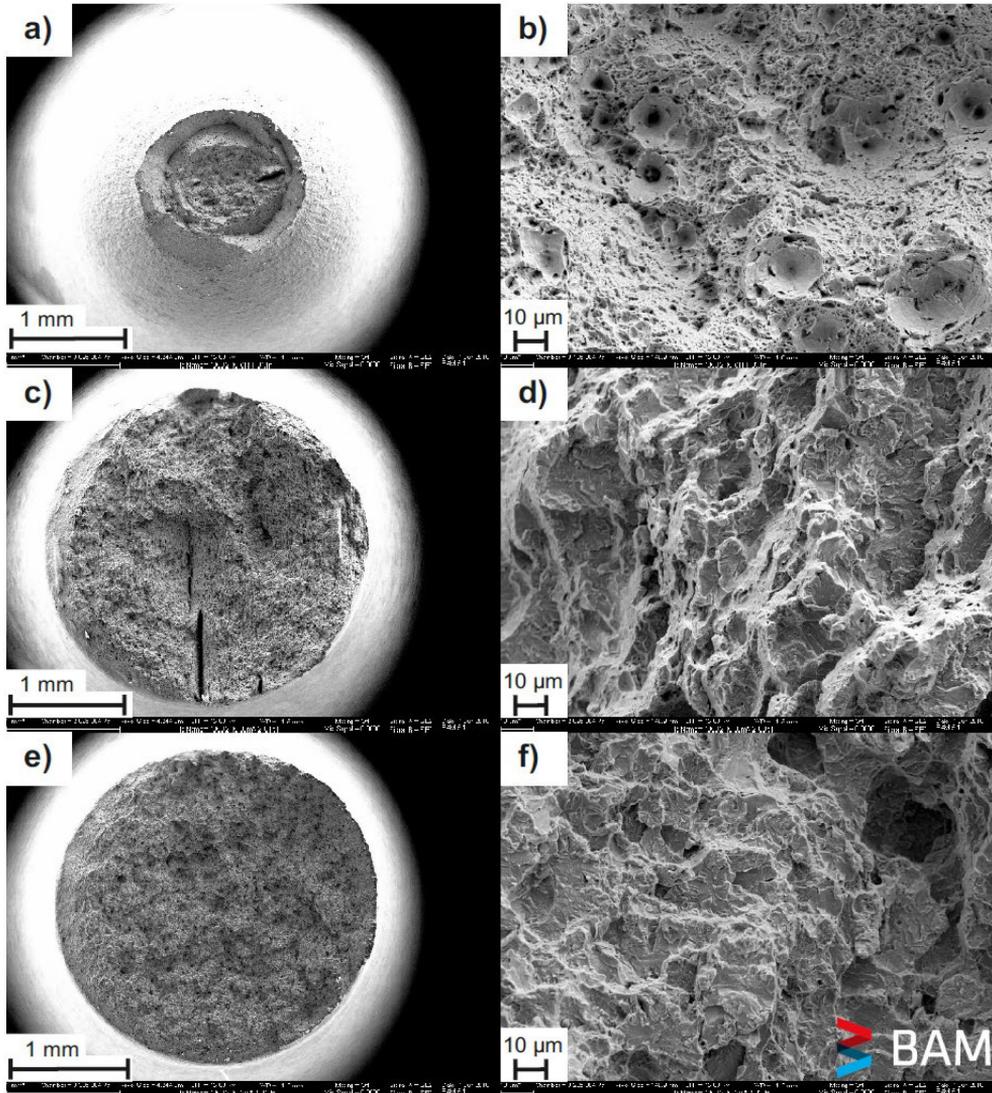


Abbildung 100: Bruchfläche des S690QL GK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,04 ppm, (e) und (f) mit 5,1 ppm

S690QL FK-WEZ

Im Abschnitt 5.2.2.1 wurden die Einflüsse des Schweiß-Temperatur-Zyklus einer FK-WEZ auf die mechanischen Eigenschaften im Unterschied zur GK-WEZ dargelegt und diskutiert. Auf Basis dieser Zusammenhänge wird in diesem Abschnitt die Wirkung des Wasserstoffs auf die FK-WEZ des S690QL erörtert.

In der Abbildung 101 ist der Einfluss des Wasserstoffs auf die Streckgrenze in der FK-WEZ des S690QL dargestellt. Die FK-WEZ des S690QL wurde ausschließlich mit der niedrigen $t_{8/5}$ -Abkühlzeit simuliert. Der Effekt des Wasserstoffs auf die Streckgrenze ist charakterisiert durch einen leichten Anstieg von

755 MPa (ohne Wasserstoff) auf circa 770 MPa im Bereich von 7 ppm. Im rechten Diagramm in der Abbildung 101 ist im Vergleich zur GK-WEZ erkennbar, dass die FK-WEZ gegenüber der GK-WEZ eine Löslichkeitszunahme verzeichnet. Im Kapitel 0 wird näher auf die Auswirkungen der Mikrostrukturen auf die Wasserstofflöslichkeit eingegangen.

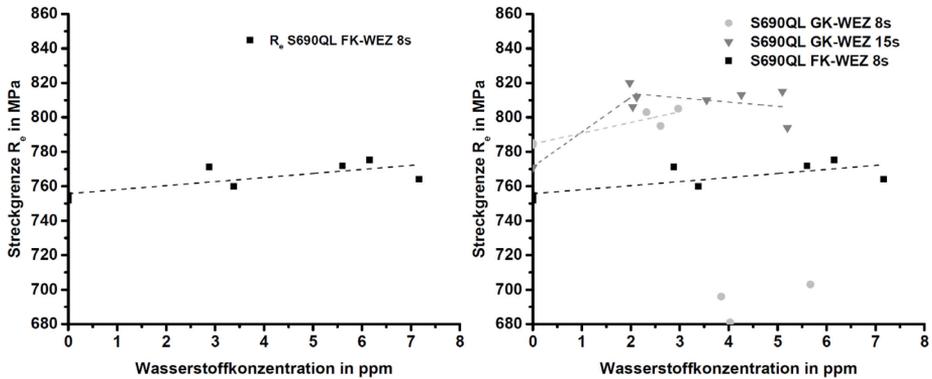


Abbildung 101: Streckgrenze des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Weiterhin zeigt die FK-WEZ im Vergleich zur GK-WEZ eine stetige Zunahme der Streckgrenze bzw. Verfestigung bis oberhalb von 7 ppm. Wie bereits dargelegt ist die GK-WEZ sowohl mit 8s als auch mit 15s Abkühlzeit von einer zum Teil erheblichen Abnahme geprägt.

Die Wirkung des Wasserstoffs auf die Zugfestigkeit der FK-WEZ des S690QL ist in der Abbildung 102 zusammengefasst. Im Gegensatz zum Effekt der Streckgrenzenzunahme (Verfestigung) erfährt die Zugfestigkeit eine direkte Abnahme mit steigender Wasserstoffkonzentration. Dieser Zusammenhang ist im Vergleich zur GK-WEZ-8s weniger stark ausgeprägt, siehe rechte Darstellung in der Abbildung 102. Unter der Voraussetzung der zugrundeliegenden analogen Parameter für die schweißsimulierte WEZ, bspw. die gleiche $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s, kann angenommen werden, dass sich ein feinkörnigeres Gefüge positiv bezüglich einer höheren Resistenz gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff auswirkt.

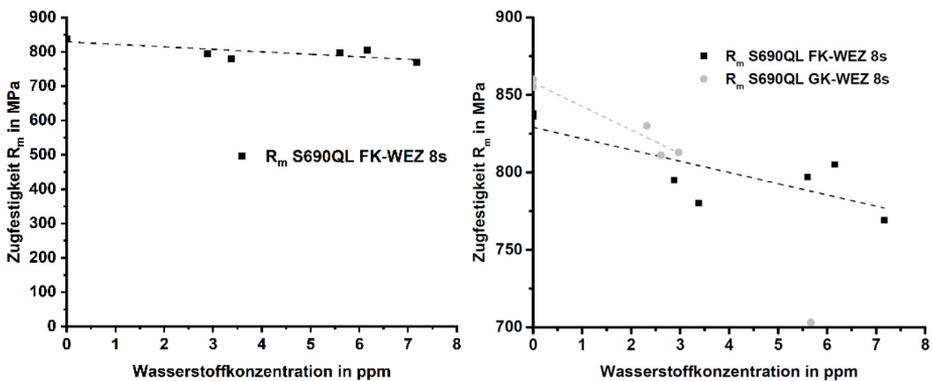


Abbildung 102: Zugfestigkeit des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Das Verhältnis der Festigkeiten in der Abbildung 103 zeigt einen starken Anstieg auf über 0,96 bei circa 3 ppm Wasserstoff. Dem folgt ein nahezu konstantes Verhältnis zwischen 0,96 und 0,98 bis circa 6 ppm. Eine weitere Zunahme der Wasserstoffkonzentration auf über 7 ppm lässt das Verhältnis in Richtung 1 anwachsen. Im Vergleich zur GK-WEZ (rechte Darstellung, Abbildung 103) verbleibt das Festigkeitsverhältnis der FK-WEZ, sowohl mit 8s als auch mit 15s, unterhalb des Wertes der GK-WEZ.

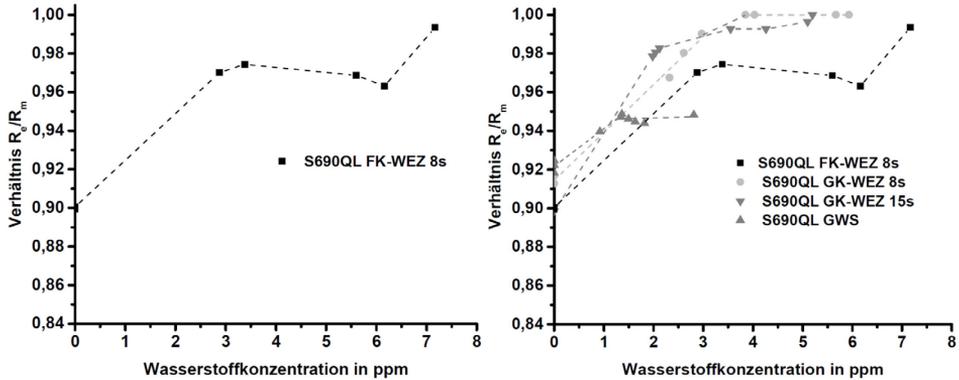


Abbildung 103: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Es lässt sich aus den vorangestellten Untersuchungen festhalten, dass die FK-WEZ mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 8s ein analog aufhärten bzw. eine ähnliche Phasenverteilung im Vergleich zur GK-WEZ vorweist (vgl. Abbildung 66 und Abbildung 68). Aus diesem Kontext kann geschlossen werden, dass das feinkörnigere Gefüge bei übertragbarer Phasenausbildung (analoge Abkühlbedingungen) über ein höheres Verformungsvermögen bei gleicher Wasserstoffkonzentration verfügt.

Die Bruchdehnung in der Abbildung 104 verdeutlicht die höhere Plastifizierung in der FK-WEZ unter der Wirkung von Wasserstoff. Grundsätzlich ist aus metallurgischer Sicht anzumerken, dass eine Abnahme der Korngröße zum einen die Festigkeit erhöht und zum anderen als einziger festigkeitssteigernder Mechanismus auch die Verformungsgrößen erhöht.

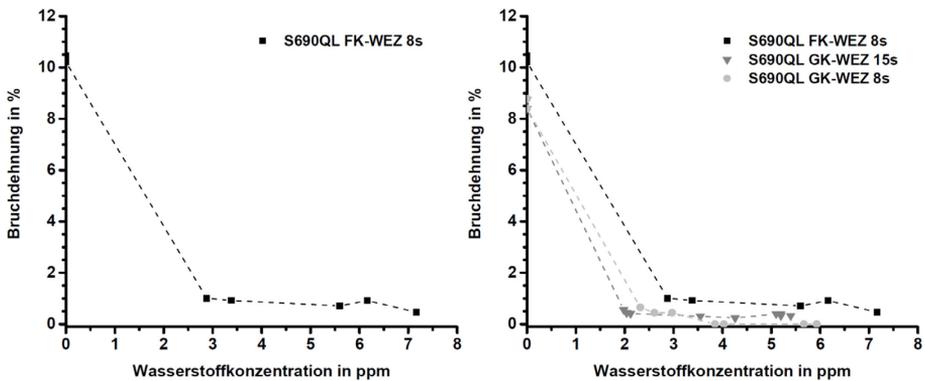


Abbildung 104: Bruchdehnung des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Dieser Effekt spiegelt sich auch in den wasserstofffreien Gefügestrukturen wider. Die FK-WEZ-8s verfügt über eine höhere Bruchdehnung von über 10 % im Vergleich zur GK-WEZ mit circa 8 bis 9 % ohne Wasserstoff (rechte Darstellung in der Abbildung 104). Ein weiterer Effekt ist die Verschiebung der deutlichen anfänglichen Abnahme der Bruchdehnung bei niedriger Wasserstoffkonzentration, siehe Abbildung 104 (rechtes Diagramm). Die beiden GK-WEZ werden bereits bei 2 bis 2,5 ppm Wasserstoff signifikant degradiert. Im Fall der FK-WEZ-8s sind es circa 3 ppm. Das Niveau der Bruchdehnung in der FK-WEZ liegt mit steigender Wasserstoffkonzentration stets oberhalb der GK-WEZ, siehe Abbildung 104.

Die Analyse der Brucheinschnürung der FK-WEZ-8s zeigt im Vergleich zur Bruchdehnung eine stärkere Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffes auf die Degradation, siehe Abbildung 105. Wie zu erwarten fällt die Brucheinschnürung mit steigender Wasserstoffkonzentration deutlich ab. Gegenüber der Bruchdehnung sinkt die Brucheinschnürung auf 0 % und stellt einen kompletten Verlust der Duktilität dar. Es ist anzunehmen, dass die Wirkung des Wasserstoffs auf die Brucheinschnürung weniger stark von der Korngröße abhängt, sondern vielmehr durch andere Faktoren z.B. die Phasenanteile, Versetzungen und andere Imperfektionen, bestimmt wird. Sowohl die FK-WEZ-8s als auch die GK-WEZ-8s verfügen ab einer Wasserstoffkonzentration von circa 2,2 bzw. 3 ppm über keine Brucheinschnürung mehr. Die Erhöhung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 15s in der GK-WEZ erzielt eine Anhebung der Brucheinschnürung bis zu einer Konzentration von circa 5,5 ppm, siehe Abbildung 105 (rechts).

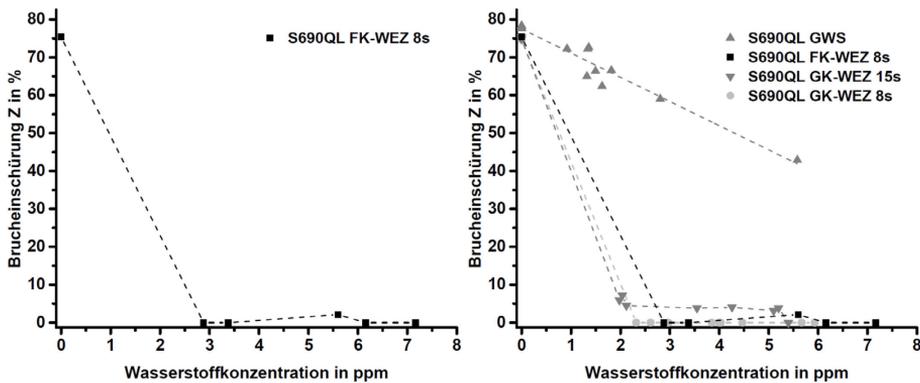


Abbildung 105: Brucheinschnürung des S690QL FK-WEZ-8s im Vergleich zum GWS in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Der Vergleich zur GK-WEZ mit einer Abkühlzeit von 8s deutet auf eine Abhängigkeit der Brucheinschnürung von der $t_{8/5}$ -Zeit hin. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand (2.3) und wie in [139] anhand von Druckbehälterstählen untersucht konnte qualitativ dieser Effekt bestätigt werden.

In der Abbildung 106 ist der HDI der FK-WEZ-8s des S690QL dargestellt. Wasserstoffkonzentrationen oberhalb von 3 ppm führen zum vollständigen Verlust des Verformungsvermögens.

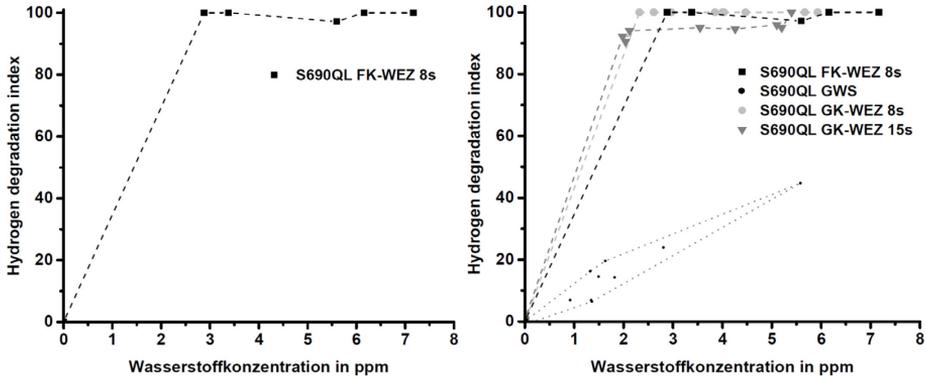


Abbildung 106: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL FK-WEZ-8s

Im Vergleich (Abbildung 106, rechts) zeigt sich, dass die signifikante Abnahme des Verformungsvermögens durch den starken Anstieg des HDI auf 100 zu einer höheren Wasserstoffkonzentration auf circa 3 ppm verschoben ist. Das Gefüge der FK-WEZ mit niedriger $t_{3/5}$ -Abkühlzeit des S690QL unterliegt einem nahezu ähnlich hohen Potential einer starken Degradation der mechanischen Eigenschaften wie die GK-WEZ mit niedriger $t_{3/5}$ -Zeit.

Die Abbildung 107 zeigt die Veränderung des Bruchmodus von einer duktil geprägten Bruchfläche in b) zu einem hohen Anteil von Quasispaltbruch in d), welche durch eine raue Oberfläche gekennzeichnet ist. Eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration auf über 5 ppm in Abbildung 107 f) führt zu einem transkristallinen Sprödbbruch mit glatter Fläche.

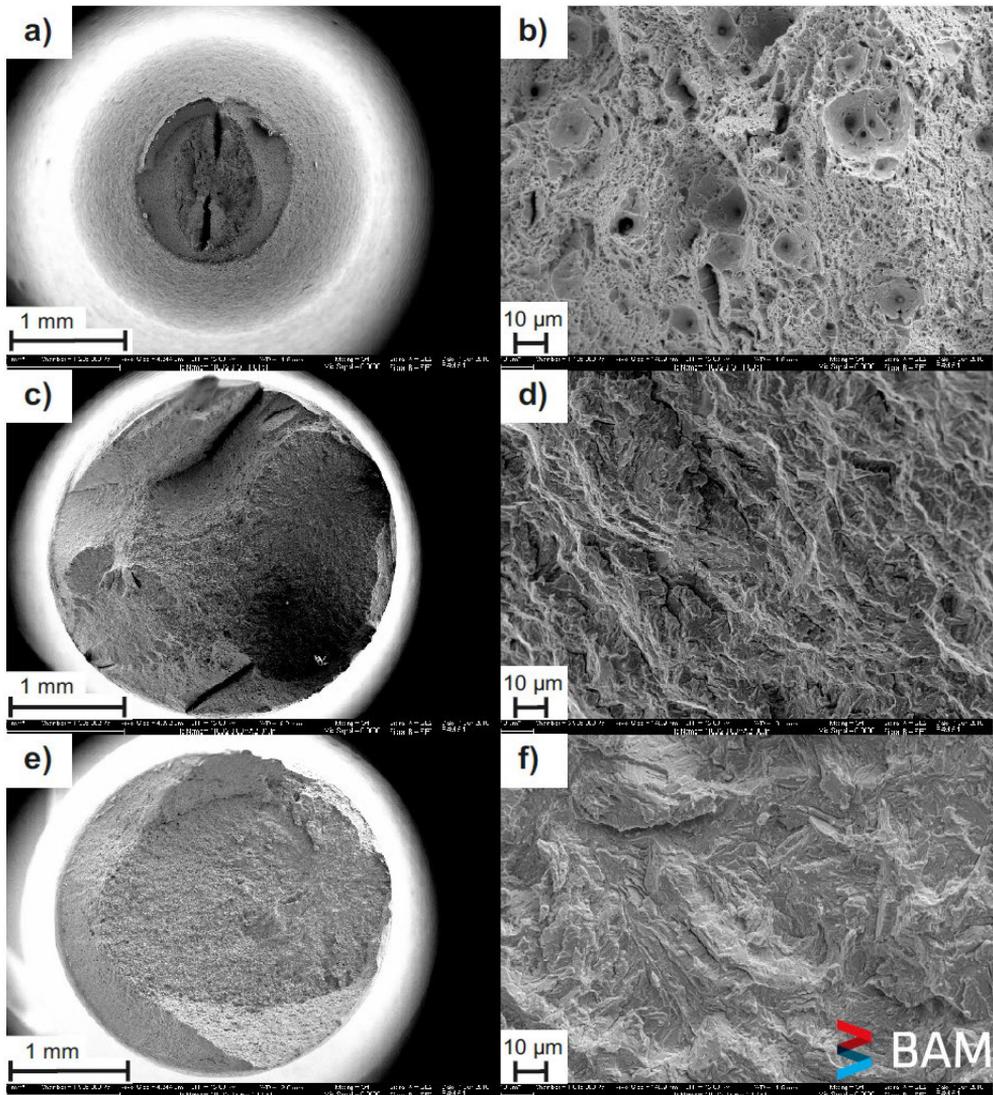


Abbildung 107: Bruchfläche des S690QL FK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 3,19 ppm, (e) und (f) mit 5,79 ppm

Deutlich wird in diesem Zusammenhang im Vergleich der Bruchflächen in Abbildung 93 f) und Abbildung 107 f) die Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffs in Abhängigkeit der Korngröße der FK-WEZ gegenüber der GK-WEZ bei gleicher phasenbestimmender $t_{8/5}$ -Zeit von 8s. Im Fall der GK-WEZ ist der interkristalline Sprödbuch dominierend, hingegen in der FK-WEZ der transkristalline Sprödbuch vorherrscht. In beiden Fällen liegt eine erhebliche Degradation der mechanischen Eigenschaften vor, wodurch ein sprödbuchartiges Versagen eintritt.

S700MC GK-WEZ-8s

Im Kapitel 5.2.2.1 wurden die Unterschiede zu den mechanischen Eigenschaften in der WEZ des S700MC zum S690QL ohne Wasserstoff erörtert. Die folgenden Abschnitte zeigen nun die Veränderung der mechanischen Eigenschaften in der WEZ des thermomechanisch hergestellten S700MC unter der Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffs auf.

In der Abbildung 108 ist der Effekt des Wasserstoffs auf die Streckgrenze in der GK-WEZ des S700MC mit einer $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s dargestellt. Es zeichnet sich eine leichte Zunahme der Streckgrenze mit steigender Wasserstoffkonzentration ab. Wie bereits in 5.2.2.1 geschildert, werden die festigkeitssteigernden Mechanismen im GWS durch den Wärmeeintrag teilweise aufgehoben und die resultierende Streckgrenze fällt deutlich ab.

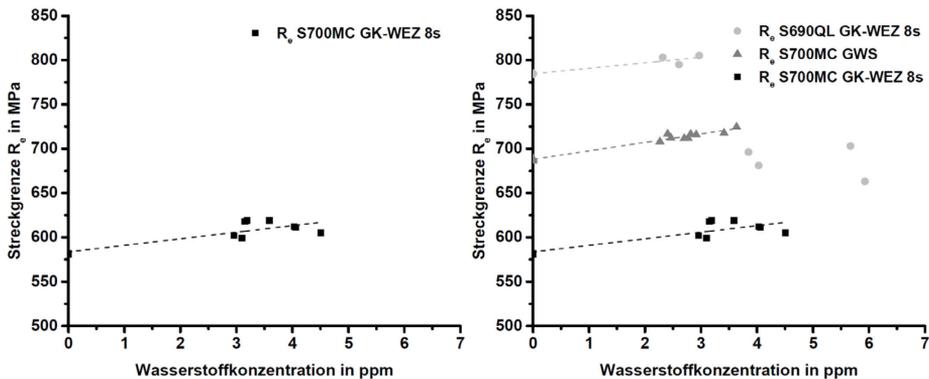


Abbildung 108: Streckgrenze des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Aus dem Vergleich mit der GK-WEZ-8s des S690QL und dem GWS des S700MC geht ein qualitativ ähnlicher Anstieg der Verfestigung hervor, siehe Abbildung 108 (rechts). Gegenüber der GK-WEZ-8s des S690QL nimmt die Streckgrenze des S700MC-GK-WEZ-8s kontinuierlich bis circa 4,5 ppm Wasserstoff zu. Die GK-WEZ-8s des S690QL unterliegt, wie bereits erörtert, bis circa 3 ppm einer Verfestigung, gefolgt von einer deutlichen Abnahme.

Die Auswertung der maximalen Zugfestigkeit der GK-WEZ-8s des S700MC in der Abbildung 109 deutet auf einen geringen Anstieg der Zugfestigkeit bis circa 3,5 ppm hin. Ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration auf über 4,5 ppm führt zur Abnahme der Zugfestigkeit um mehr als 100 MPa.

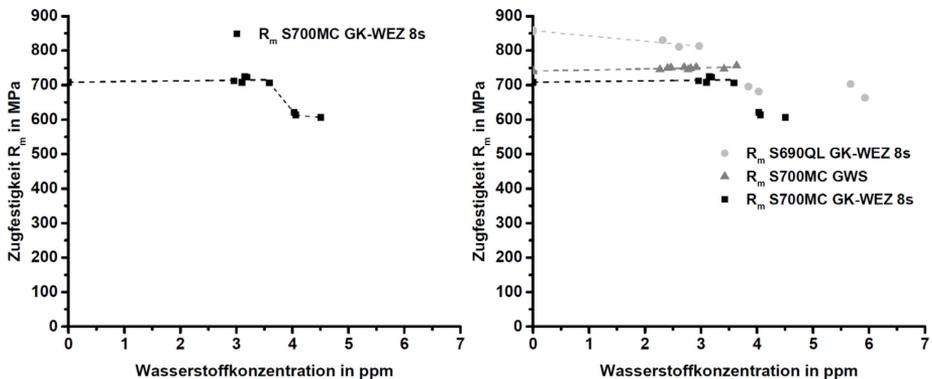


Abbildung 109: Zugfestigkeit des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Im rechten Diagramm in Abbildung 109 zeigt sich das annähernd gleiche Niveau der Zugfestigkeit in der GK-WEZ-8s gegenüber dem GWS des S700MC. Beide Gefüge sind von einem leichten Anstieg bis knapp 4 ppm geprägt. Analog zur GK-WEZ-8s des S690QL fallen beide WEZ in der Zugfestigkeit mit steigender Wasserstoffkonzentration deutlich ab. Bei der Gegenüberstellung wird jedoch deutlich, dass die GK-WEZ-8s des vergüteten S690QL mit steigender Wasserstoffkonzentration unmittelbar von einer Abnahme der maximalen Zugfestigkeit geprägt ist. Der Werkstoff wird in seiner Duktilität sehr stark degradiert, bis hin zum vollständigen Duktilitätsverlust, wodurch die Zugfestigkeit mit der Streckgrenze zusammenfällt bzw. auch unterhalb der nominellen Streckgrenze abfällt.

Die Effekte des Wasserstoffs sowohl auf die Streckgrenze als auch auf die Zugfestigkeit hängen einerseits von der Gefügestruktur und andererseits von der Wasserstoffaufnahme ab. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen Nanninga et al. [274] überein. Woraus ebenfalls hervorgeht, dass diese erörterten Effekte des Wasserstoffs auf die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit zusätzlich durch die Wasserstoffbeladungsmethode beeinflusst sind. Neben der in dieser Arbeit eingesetzten elektrochemischen Wasserstoffbeladung ist die Aufnahme aus der Gasphase unter einem hohen Druck eine weitere Möglichkeit. Die Beladung aus der Gasphase unter Druck führt häufig zu keinem nennenswerten Einfluss auf die Streckgrenze bzw. auf die Zugfestigkeit [274]. Nachweislich führt die elektrochemische Beladung zu einer deutlich höheren aufgenommenen Wasserstoffkonzentration, vergleichbar während einer schweißtechnischen Verarbeitung, gegenüber einer Wasserstoffbeladung aus der Gasphase unter Druck [275]. Die höhere Konzentration durch die elektrochemische Beladung führt zu einem hardening, hingegen die niedrigere Konzentration durch die Beladung aus der Gasphase ein softening induziert. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Wirkung des Wasserstoffs aus der Gasphasenbeladung aufgrund deutlich niedrigerer aufgenommenener Wasserstoffkonzentration nicht ausreichend für eine verfestigende Wirkung ist. Diese Darstellung bietet einen Erklärungsansatz, dass häufig kein Einfluss auf die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit durch eine Beladung aus der Gasphase detektierbar ist [274]. Ein wichtiger Zusammenhang ist, dass nicht die Methode der Wasserstoffbeladung selbst zu einem signifikanten Unterschied in der Art des Wasserstofftraps führt, sondern lediglich die aufgenommene Wasserstoffmenge beeinflusst wird [275]. Es ist vorstellbar, unter der Annahme, dass zum einen zuerst die tieferen Traps besetzt werden und zum anderen nur der Wasserstoffanteil, welcher ein Überschuss nach der Belegung der tieferen Traps darstellt, die schwächeren Trapps einnehmen kann und deswegen die Beladung aus der Gasphase nicht alle Traps, sondern bevorzugt die tiefen Traps belegt. Die Anwendung der elektrochemischen Beladung stellt somit die maximale

Wasserstoffmenge bereit, wodurch tiefe Traps besetzt werden können und darüber hinaus werden zusätzlich noch die schwächeren Traps eingenommen [134]. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.4.2 zählen Versetzungen primär zu den Traps geringer bis mittlerer Aktivierungsenergie, siehe Tabelle 3. Dadurch kann der höhere Anteil an Wasserstoff, welcher durch die elektrochemische Beladung generiert wird, stärker mit den Versetzungen in den verschiedenen Gefügestrukturen des S690QL bzw. S700MC interagieren, wodurch wiederum eine Veränderung (bspw. Verfestigung) eintreten kann. Die verschiedene Wirkung (Zunahme oder Abnahme) auf die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit wird durch die unterschiedlich hohe Versetzungsdichte in den einzelnen Gefügestrukturen (GWS, FK-/GK-WEZ) verursacht.

Eine Wasserstoffkonzentration von circa 4,5 ppm kann zum Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze führen und wird über das Verhältnis der Festigkeiten in der Abbildung 110 untermauert. Der Vergleich beider GK-WEZ-8s im rechten Diagramm in der Abbildung 110 belegt zunächst einen vergleichsweise niedrigen Zuwachs des Verhältnisses in der GK-WEZ-8s des S700MC bis zu einer Wasserstoffkonzentration von knapp über 3 ppm. Die Erhöhung der Konzentration führt zu einem signifikanten Anstieg des Verhältnisses in Richtung Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze. Dieser werkstoffabhängige bzw. gefügeabhängige Wasserstoffkonzentration führt zu einer Herabsetzung der Duktilität gegen Null bis hin zu einem Versagen bereits unterhalb von R_e bzw. $R_{p0,2}$. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass eine ingenieurmäßige Auslegung und Dimensionierung einer Konstruktion typischerweise bis zur Streckgrenze vorgenommen werden. Auch die Implementierung von Sicherheitsbeiwerten kann das hohe Risiko eines Bauteilversagens durch eine Degradation des Werkstoffs bzw. Schweißnahtgefüges aufgrund eines Zusammenfalls der Zugfestigkeit und Streckgrenze bei den in der Abbildung 110 abgetragenen Wasserstoffkonzentrationen nicht gänzlich ausschließen. Während einer schweißtechnischen Fertigung und auch im späteren Betrieb bei einer etwaigen Überbeanspruchung ist dieses Werkstoffverhalten in der GK-WEZ-8s während einer Interaktion mit den dargestellten Wasserstoffkonzentrationen als folgenschwer einzustufen.

Die Charakteristik der GK-WEZ-8s des S700MC, offensichtlich zweigeteilt, belegt eine weniger starke Abnahme des Verformungsvermögens der GK-WEZ des S700MC im Bereich um 3 ppm im Vergleich zum S690QL. Eine steigende Wasserstoffkonzentration über 3 ppm führt zu einem erheblichen Anstieg der Abnahme des Verformungsvermögens der GK-WEZ-8s des S700MC. Dieses progressive Antwortverhalten der GK-WEZ-8s des S700MC bietet bis circa 3,5 ppm einen erheblichen Sicherheitsgewinn gegenüber einer signifikanten Abnahme des Verformungsvermögens.

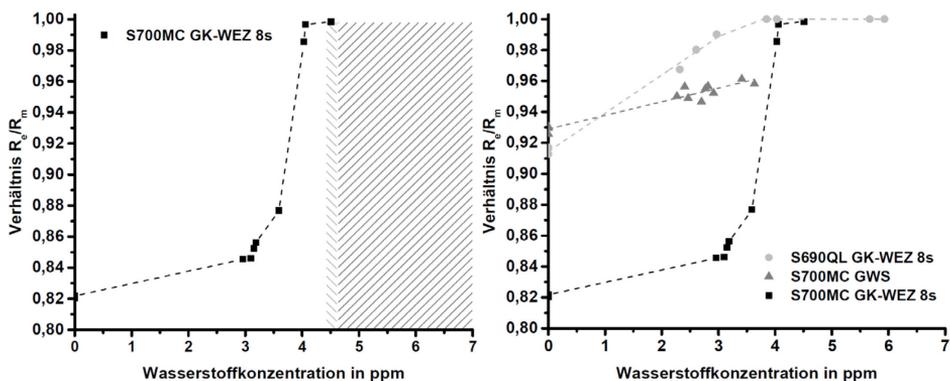


Abbildung 110: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Dadurch ist bei einer möglichen kurzzeitigen Überbeanspruchung im Betrieb eine größere Reserve bei einer vorliegenden Wasserstoffkonzentration bis knapp 4 ppm gegenüber einem Versagen gegeben. Hierdurch bietet der thermomechanisch hergestellte FKB eine erheblich höhere Resistenz gegenüber einer Abnahme des Verformungsvermögens im Vergleich zum vergütetet hergestellten FKB.

Die Vergleichsweise hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Degradation des Verformungsvermögen ist auch durch die geringere Abnahme der Bruchdehnung bzw. -einschnürung in der Abbildung 111 dargestellt. Eine Wasserstoffkonzentration von circa 3 ppm setzt die Bruchdehnung der GK-WEZ-8s des S700MC von dem Ausgangsniveau um 13 % auf circa 8 % herab. Demgegenüber fällt die Bruchdehnung der GK-WEZ-8s des S690QL nahezu um 100 % bei 3 ppm Wasserstoff.

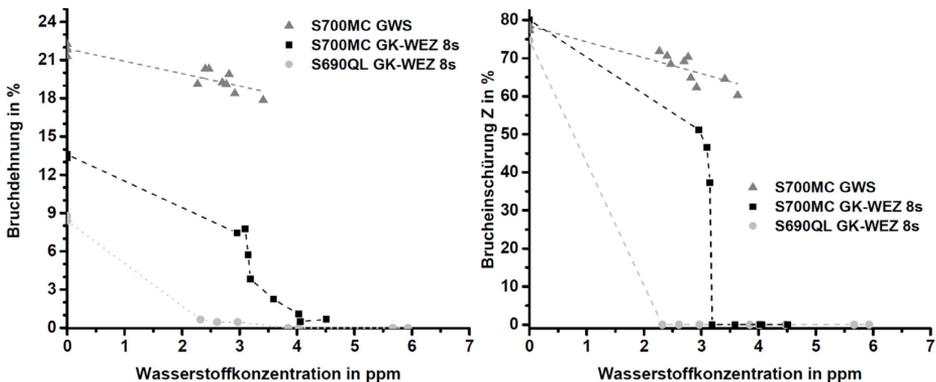


Abbildung 111: Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Deutlich kristallisiert sich die schädigende Wirkung des Wasserstoffs in der GK-WEZ mit 8s anhand der Brucheinschnürung heraus. Prinzipiell lässt sich in beiden GK-WEZ-8s anhand der Brucheinschnürung (Abbildung 111, rechtes Diagramm) eine Grenzkonzentration an Wasserstoff ableiten, wodurch die Brucheinschnürung komplett auf 0 abfällt. Auf Basis dieser Grenzwerte von circa 2,2 ppm bzw. circa 3,2 ppm toleriert die GK-WEZ-8s des S700MC bis zu 1 ppm mehr Wasserstoff im Vergleich zur GK-WEZ-8s des S690QL. Abgeleitet aus den Zusammenhängen zur Brucheinschnürung zeigt der HDI in der Abbildung 112 einen vergleichsweise niedrigen Anstieg in der GK-WEZ-8s des S700MC bis zu einer Wasserstoffkonzentration von circa 3 ppm. Der Versprödungswert steigt auf circa 40 %. Als kritisch zu bewerten ist die progressive Charakteristik der GK-WEZ-8s des S700MC mit dem stark zunehmenden Anstieg des HDI oberhalb von 3 ppm Wasserstoff. Der HDI der GK-WEZ-8s des S690QL ist bereits knapp über 2 ppm auf 100 % angestiegen.

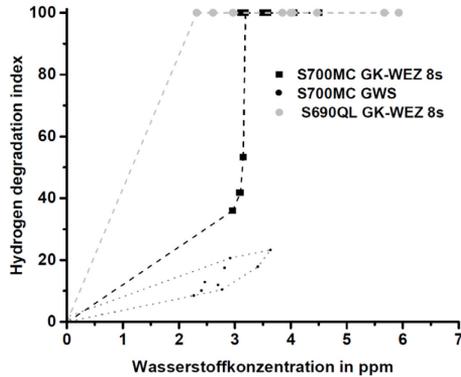


Abbildung 112: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S700MC GK-WEZ-8s und GWS

Die Analyse der Bruchfläche des S700MC-GK-WEZ 8s im wasserstofffreien Zustand ist charakterisiert durch zahlreiche tiefe Grübchen, siehe Abbildung 113 b). Dominant ist auch an dieser Stelle der Prozess der MVC an Ausscheidungen. Das Resultat ist ein duktiler Bruch mit einer vergleichsweise guten Verformungsfähigkeit, vgl. Abbildung 113 a), c) und e). Dieser überwiegende Prozess der Microvoid-Coalescence wird durch Nagao et al. [276] anhand von Bruchflächenanalysen in einem Ti-legierten kohlenstoffarmen höherfesten Stahl ebenfalls bestätigt.

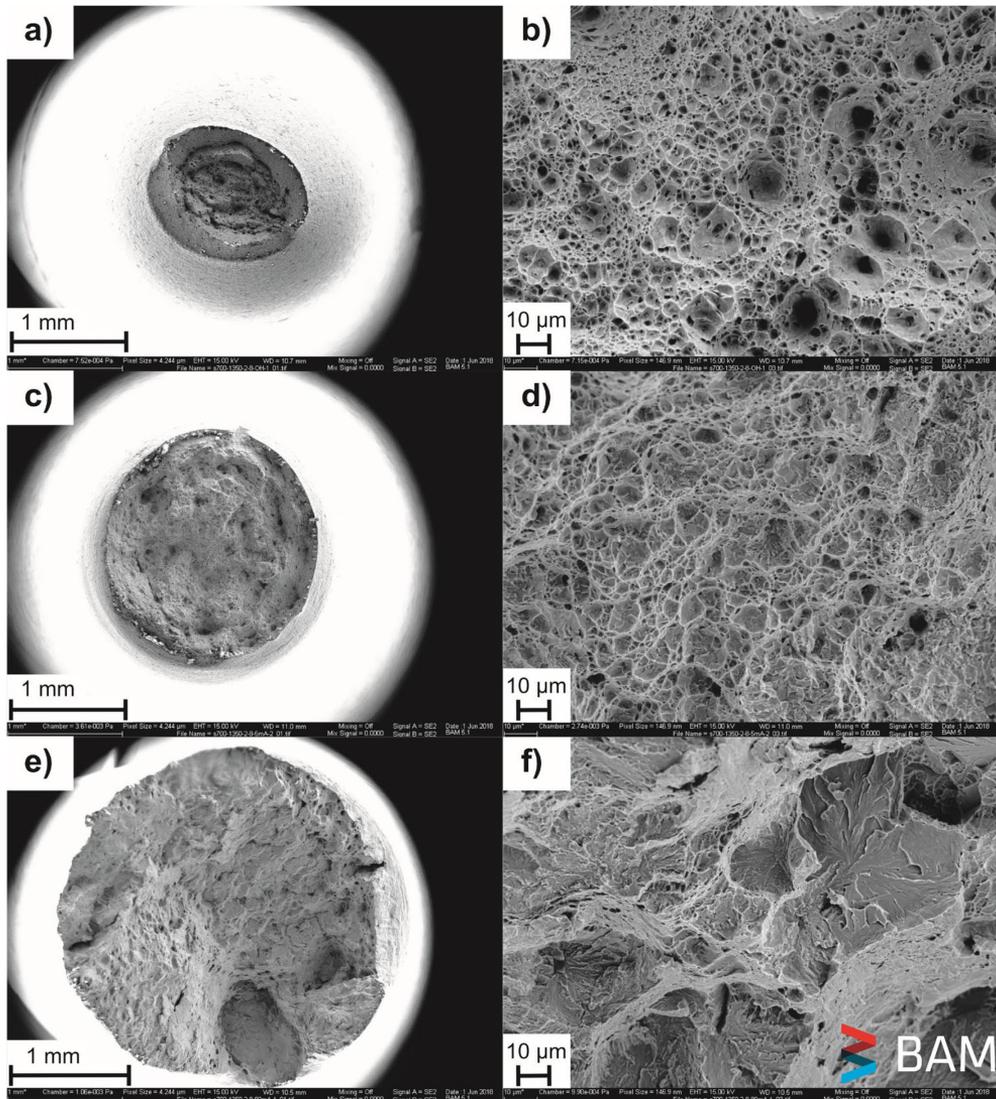


Abbildung 113: Bruchfläche des S700MC GK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,96 ppm, (e) und (f) mit 3,59 ppm

Eine Zunahme der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration auf circa 3 ppm äußert sich zum einen in deutlich flacheren Grübchen mit noch einem duktilem Bruchmodus und zum anderen sind partielle Quasispaltbruchflächen an Einschlüssen zu erkennen, siehe Abbildung 113 d). Der harte Anstieg des Versprödungsindexes oberhalb von 3 ppm (Abbildung 112) spiegelt sich am deutlichen Wechsel der Bruchfläche in der Abbildung 113 f) wider. Dominiert wird das Bruchbild der GK-WEZ-8s des S700MC bei einer Wasserstoffkonzentrationen von knapp 3,6 ppm vom Quasispaltbruch (raue Oberfläche) und von Quasispaltbruchflächen im Bereich der Ausscheidungen. Leichte Anteile von MVC sind ebenfalls ableitbar. Diese charakterliche Bruchoberfläche aus Quasispaltbruch mit duktilen Anteilen

von MVC wird auch durch die Autoren in [276] unter der Wirkung von Wasserstoff nachgewiesen. Die Dominanz der wasserstoffunterstützten Quasispaltbrüche nimmt nach Auswertung der Autoren [276] mit dem Wasserstoffgehalt zu, analog zur Abbildung 113 d) bzw. f). Begleiterscheinungen können vereinzelt sekundäre Risse sein, siehe Abbildung 113 f). Anzeichen auf duktile Vorgänge sind die feinen Furchen und Sekundärrisse auf den Quasispaltbruchflächen.

Von den Autoren [276] wird angemerkt, dass sowohl flache als auch die Quasispaltbruchflächen Hinweise auf duktile Prozesse mit feinen Furchen (gezahnte Markierungen) und Sekundärrissen zeigen. Zum derzeitigen Kenntnisstand ist es nicht eindeutig geklärt, ob diese Sekundärrisse einen Hinweis darauf geben, dass plastische Prozesse ein integraler Bestandteil der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff (Versprödung) sind oder lediglich eine Folge des endgültigen Restbruches [270].

S700MC GK-WEZ-15s

Die im Kapitel 5.2.2.1 diskutierten Effekte im wasserstofffreien Zustand zum Einfluss einer Anhebung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit auf 15s auf die Gefügestruktur in der WEZ des S700MC zeigen deutliche Unterschiede in den mechanisch technologischen Eigenschaften. Dem überlagert ist in der Abbildung 114 die Wirkung des aufgenommenen Wasserstoffs auf die Festigkeiten in der GK-WEZ-15s des S700MC dargestellt. Deutlich nachweisbar ist die Streckgrenzenzunahme bis circa 6 ppm, siehe Abbildung 114 (links).

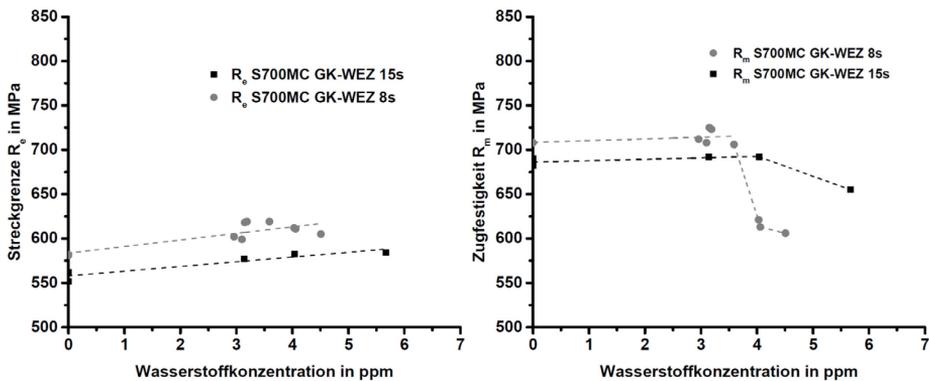


Abbildung 114: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Im Vergleich zur Streckgrenze erhöht sich das Niveau der Zugfestigkeit ebenfalls bis 4 ppm leicht, siehe Abbildung 114 (rechts). Qualitativ ist dieses Verhalten analog zur niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit. Ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration über 4 ppm führt zu einer deutlich geringeren Degradation der Zugfestigkeit in der GK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit.

Der Wasserstoffeinfluss auf die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit spiegelt sich auch im Verhältnis aus den Festigkeiten in der Abbildung 115 wider. Ein qualitativ ähnliches Verhalten ist in beiden GK-WEZ bis 3 ppm Wasserstoff zu verzeichnen. Eine weitere Zunahme der Wasserstoffkonzentration lässt das Festigkeitsverhältnis der GK-WEZ-15s deutlich flacher ansteigen und infolgedessen nimmt das Verformungsvermögen weniger stark ab. Eine wesentliche Aussage ist, dass der Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze bis zu einer Konzentration von fast 6 ppm in der GK-WEZ-15s nicht stattfindet. Hingegen die GK-WEZ-8s bereits den Zusammenfall bei circa 4,5 ppm vorweist. Somit stehen deutlich höhere Reserven bei einer Überbeanspruchung bei einer Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit von

8s auf 15s in der GK-WEZ des S700MC zur Verfügung. Dieser Zusammenhang ist im Vergleich zur GK-WEZ des S690QL von grundlegender Bedeutung, weil die Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8s auf 15s den Zusammenfall der Festigkeiten bzw. die Versprödung des S690QL nicht verhindert, vgl. Abbildung 96.

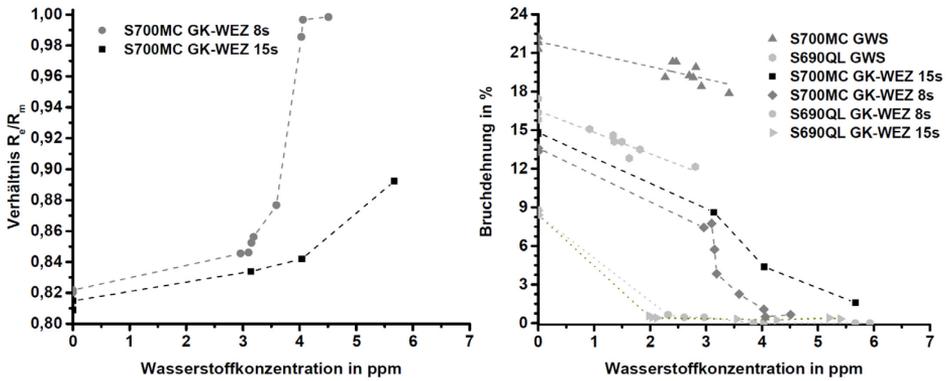


Abbildung 115: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Die Bruchdehnung der GK-WEZ-15s in der Abbildung 115 wird ebenfalls wesentlich geringer degradiert im Vergleich zur GK-WEZ-8s. Zusätzlich verfügt die GK-WEZ-15s oberhalb 5 ppm über eine höhere Restbruchdehnung von circa 2%. Die Abnahme der Bruchdehnung der WEZ des S700MC ist qualitativ ähnlich zum GWS. Demgegenüber erfährt die Bruchdehnung der WEZ des S690QL eine deutlich stärkere Degradation gegenüber dem GWS.

Die Auswirkung des Wasserstoffs in der GK-WEZ-15s des S700MC auf die Brucheinschnürung ist in der Abbildung 116 dargestellt. Beide WEZ des S700MC weisen bis knapp 3 ppm Wasserstoff eine qualitativ ähnliche Abnahme der Brucheinschnürung auf. Darüber fällt die Bruchdehnung mit 15s $t_{8/5}$ -weniger stark ab. Deutlich zu sehen ist die noch vorhandene Brucheinschnürung bei 4 ppm bis zu einer Konzentration von über 5,5 ppm.

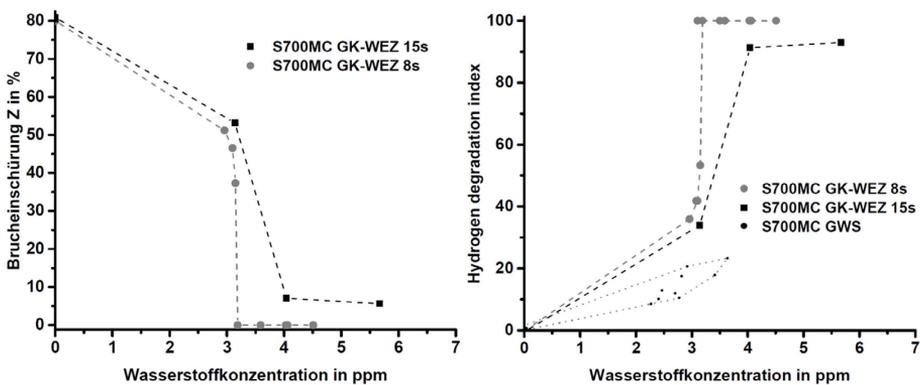


Abbildung 116: Brucheinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Daraus abgeleitet zeigt sich, dass der Versprödungsindex in der GK-WEZ-15s im Vergleich zur niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit flacher ansteigt. Aus dem HDI geht deutlich hervor, dass die GK-WEZ-15s bis fast 6 ppm noch nicht komplett versprödet ist. Demgegenüber ist das plastische Restverformungsvermögen in der GK-WEZ-8s ab 3 ppm vollständig aufgebraucht. Diese Unterschiede in der Zunahme der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s auf 15s manifestieren sich auch in den Bruchflächen, Abbildung 117. Analog zur niedrigen $t_{8/5}$ -Abkühlzeit ist der wasserstofffreie Zustand in a) bzw. b) durch eine starke Struktur von tiefen Waben geprägt. Ebenfalls zu erkennen ist die ausgeprägte MVC an den Ausscheidungen.

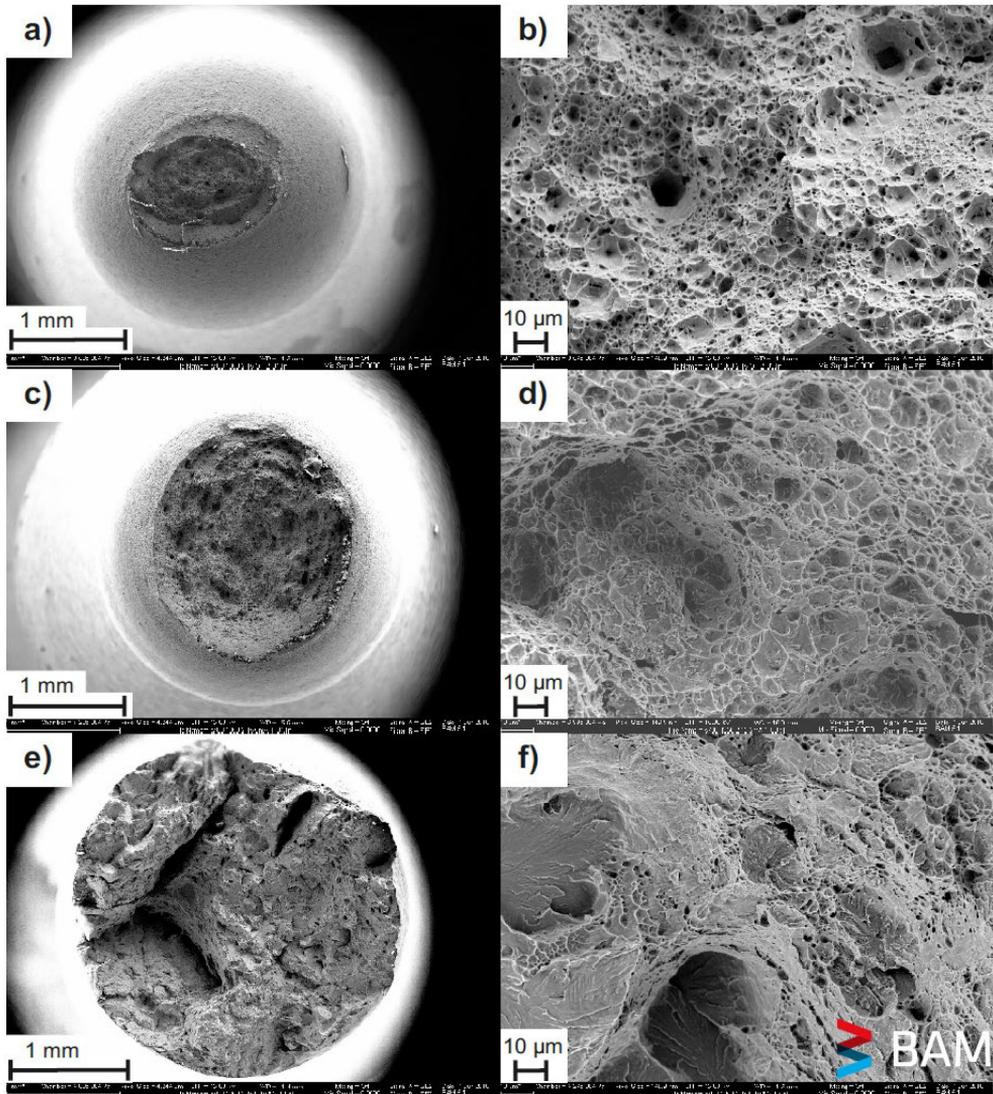


Abbildung 117: Bruchfläche des S700MC GK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 3,14 ppm, (e) und (f) mit 4,53 ppm

Anhand der Bruchflächen lässt sich im Vergleich zur GK-WEZ-8s (Abbildung 116) ein höheres Gesamtverformungsvermögen in der GK-WEZ-15s ableiten. Die zunehmende Degradation der mechanisch-technologischen Eigenschaften zeigen die Bruchflächen c) bzw. d) in der Abbildung 117 durch die signifikant flacher werdenden Grübchen bei circa 3 ppm. Das Verhältnis zwischen der Tiefe und der Flächen der Grübchen verändert sich deutlich gegenüber dem wasserstofffreien Zustand. Die Bruchflächen in Abbildung 117 d) belegt die noch vorhandene Restduktilität bis 3 ppm, vgl. HDI Abbildung 116.

Die Abbildung 117 e) und f) deuten auf eine stark gestiegene Degradation der mechanischen Eigenschaften durch eine Zunahme von Quasispaltbruchflächen bei einer Wasserstoffkonzentration von circa 4,5 ppm hin. Die Bruchfläche ist deutlich geprägt von noch verbleibenden duktilen Anteilen (Grübchen), von Quasispaltbruchflächen und einer Überlagerung von Quasispaltbruchzonen im Bereich der Ausscheidungen mit rauer Oberfläche. Der Bruchmodus ist geprägt durch einen Mix von duktilem Bruch und Quasispaltbruch, woraus sich die resultierende Restduktilität ableiten lässt.

S700MC FK-WEZ-8s

Die Wirkung des Wasserstoffs auf die Festigkeiten der FK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Abkühlzeit des S700MC ist in der Abbildung 118 dargestellt. Das linke Diagramm belegt stetige Zunahme der Streckgrenze mit steigender Wasserstoffkonzentration bis fast 7 ppm. Gegenübergestellt im rechten Diagramm steigt die Zugfestigkeit der FK-WEZ-8s des S700MC nur unwesentlich an. Im Vergleich beider WEZ mit konstanter $t_{8/5}$ -Abkühlzeit zeichnet sich eine direkte Abhängigkeit von der Korngröße ab. Die GK-WEZ-8s unterliegt oberhalb von 3,5 ppm einer deutlichen Degradation.

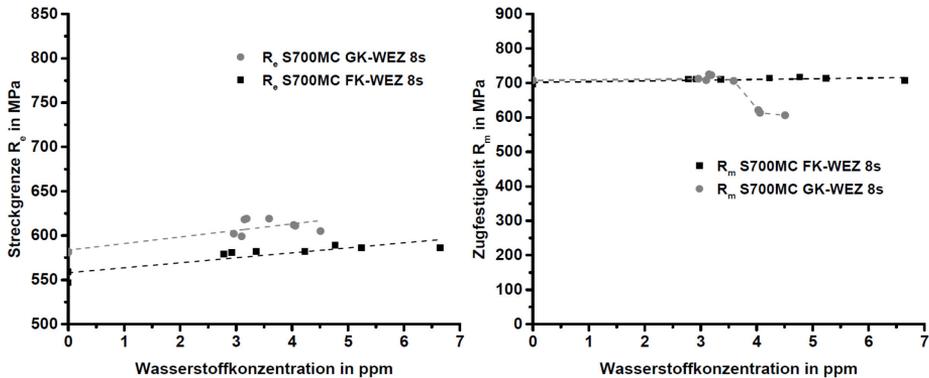


Abbildung 118: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Eine Abnahme der Korngröße erhöht den Widerstand gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften, sodass die Werkstoffschädigung minimiert werden kann.

Dieses Werkstoffverhalten beeinflusst erheblich die Veränderung des Festigkeitsverhältnisses in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in Abbildung 119. Die wesentliche Aussage ist, dass ein Zusammenfall der Zugfestigkeit mit der Streckgrenze, wie im Fall der GK-WEZ-8s, in der FK-WEZ-8s nicht eintritt. Im Vergleich zur FK-WEZ-8s des S690QL in der Abbildung 103, worin sich das Verhältnis deutlich gegen Wert 1 bei circa 7 ppm annähert, verfügt die FK-WEZ-8s des S700MC über erheblich höhere Reserven gegenüber einer deutlichen Degradation. Weiterhin verdeutlicht das rechte

Diagramm in der Abbildung 119 die höhere Resistenz durch eine vergleichsweise gute Bruchdehnung von circa 7 % bei fast 7 ppm Wasserstoff.

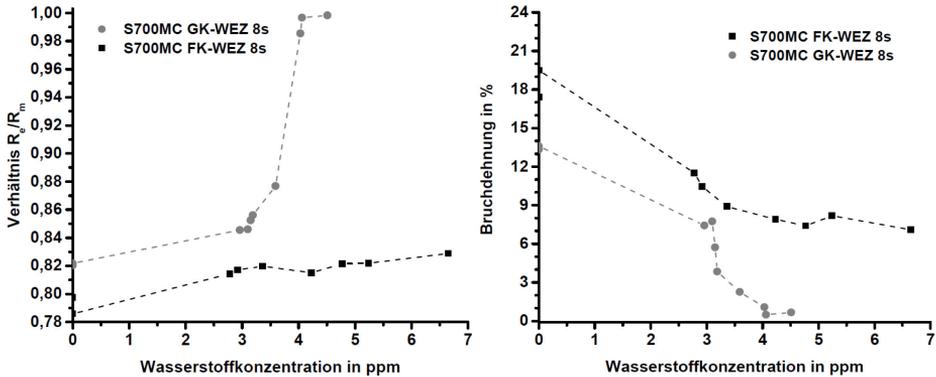


Abbildung 119: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Auch in diesem Fall wirkt sich die relativ niedrige Korngröße in der FK-WEZ-8s, weil das Kornwachstums durch die stabilen MX-phasen bis 1100 °C in der FK-WEZ minimiert wird, positiv aus. Ein hohes Niveau an verbleibender Brucheinschnürung von knapp 30 % wird auch oberhalb von 4 ppm bis circa 7 ppm Wasserstoff in der der FK-WEZ-8s des S700MC erreicht, siehe Abbildung 120. Im Vergleich zur GK-WEZ-8s, welche bei circa 3 ppm komplett auf einen Wert 0 degradiert wird, verfügt die FK-WEZ-8s noch über ausreichende Reserven für eine Plastifizierung unter der Wirkung von Wasserstoff.

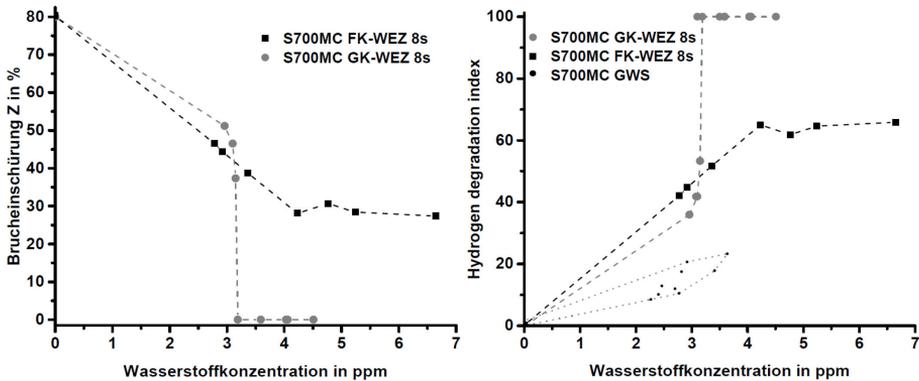


Abbildung 120: Brucheinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Zusammengefasst in Form des HDI im rechten Diagramm in der Abbildung 120 zeigt sich zunächst ein qualitativ ähnlicher Anstieg des HDI auf 40 % bis zu einer Wasserstoffkonzentration von circa 3 ppm. In der FK-WEZ-8s steigt dieser Index auf über 60 % und verharrt auf diesem Niveau bis zu einer Konzentration von knapp 7 ppm. Demgegenüber steigt der Index in der GK-WEZ-8s des S700MC ab

circa 3 ppm signifikant auf 100 % an und erreicht einen Zustand des kompletten Verlusts des Verformungsvermögens.

In der Bruchfläche der FK-WEZ-8s im wasserstofffreien Zustand des S700MC spiegelt sich die relativ gute Duktilität anhand der zahlreichen tiefen bzw. schmalen Grübchen wider, siehe Abbildung 121 b). Eine Wasserstoffkonzentration von knapp 3 ppm führt insbesondere an Einschlüssen und Ausscheidungen zu einer ausgeprägten Microvoid-Coalescence (MVC), Abbildung 121 d). Die noch vorhandene gute Restverformungsfähigkeit bis circa 3 ppm, vgl. Abbildung 120, zeichnet sich durch Bereiche hoher plastischer Verformungen (tiefe Grübchen) ab. Im Vergleich zur GK-WEZ mit ebenfalls 8s $t_{8/5}$ -Abkühlzeit tritt dadurch kein kompletter Duktilitätsverlust ein. Wasserstoffkonzentrationen von über 6 ppm in der Abbildung 121 f) führen zu einem Wechsel des Bruchmodus von vergleichsweise duktil mit flacher werdenden Grübchen zum Quasispaltbruch bzw. Quasispaltbruchflächen an Einschlüssen/Ausscheidungen (raue Oberfläche). Diese Mischform aus noch verbleibenden Duktilitätsreserven aufgrund duktiler Bereiche mit in der Tiefe abnehmenden bzw. in der Fläche größer werdenden Grübchen und Quasispaltbruchflächen verhindert den vollständigen Duktilitätsverlust in der FK-WEZ-8s des S700MC. Im direkten Vergleich zur FK-WEZ-8s des S690QL (Abbildung 107 f)) zeigt sich kein transkristallines Sprödbbruchverhalten. Die Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte ist geringer ausgeprägt und das Risiko eines kompletten Sprödbrechens ist signifikant niedriger. Konsequenterweise lässt sich daraus auch ein geringeres Risiko einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung ableiten.

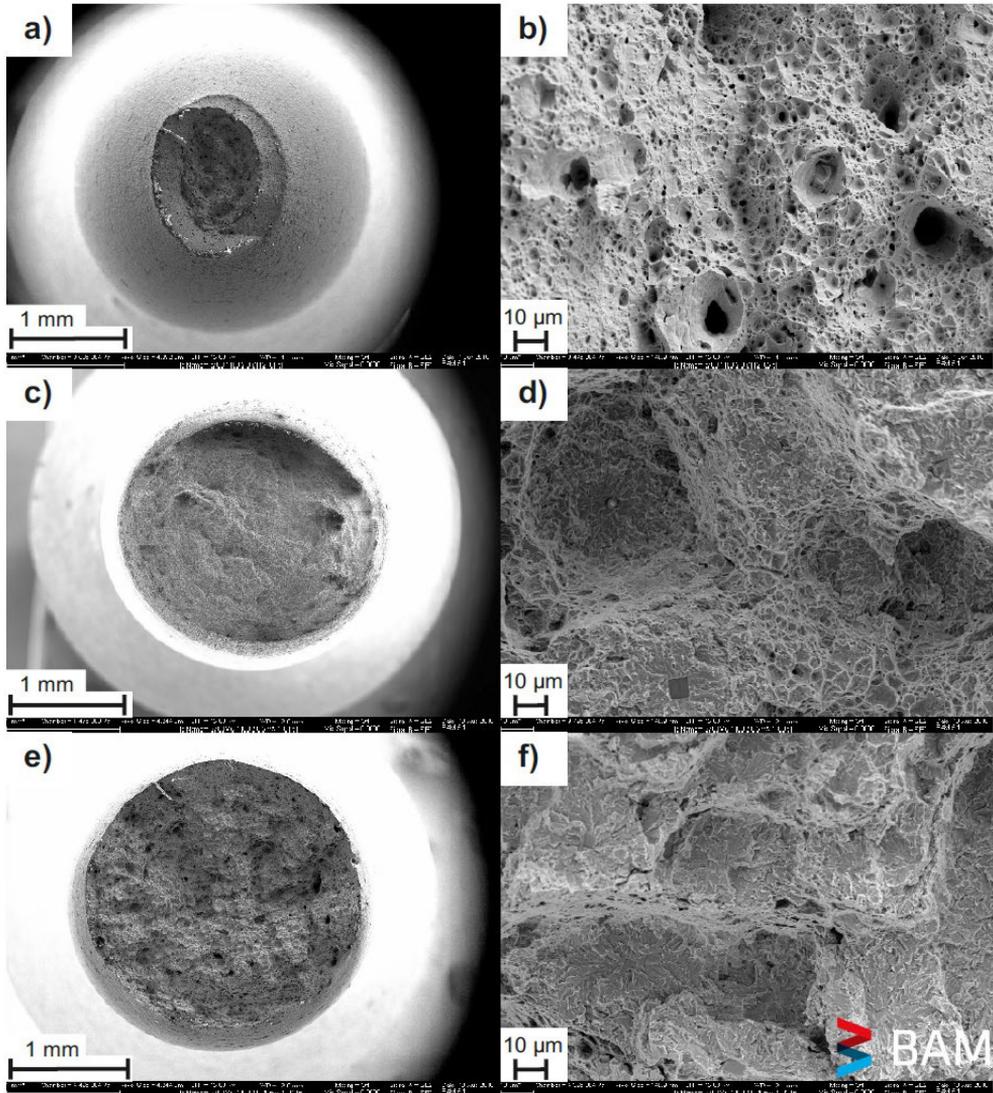


Abbildung 121: Bruchfläche des S700MC FK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,78 ppm, (e) und (f) mit 6,65 ppm

S700MC FK-WEZ-15s

Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s auf 15s in der FK-WEZ des S700MC führt zu einer Absenkung der Festigkeiten und leichten Verbesserung der Duktilität, weil der ferritische Anteil im Gefüge deutlich zunimmt. Die Streckgrenze steigt analog zur FK-WEZ-8s bis circa 5 ppm Wasserstoff um circa 50 MPa an, siehe Abbildung 122 (links). Die maximale Zugfestigkeit der FK-WEZ-15s verbleibt mit zunehmender Wasserstoffkonzentration auf einem konstanten Niveau.

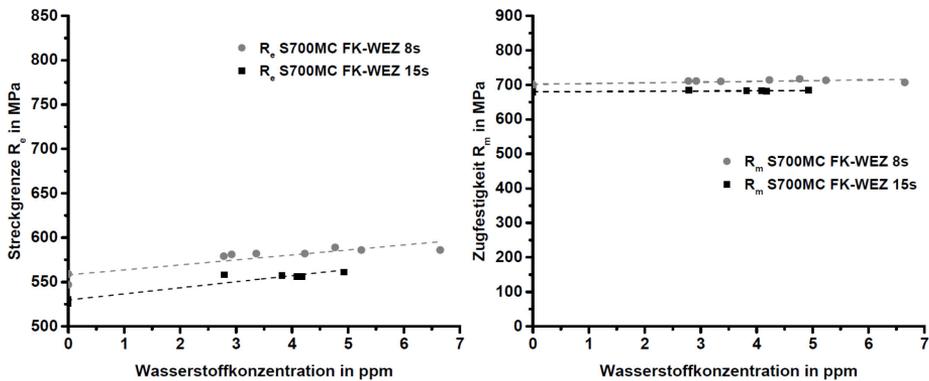


Abbildung 122: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration des

Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Verhältnis aus Streckgrenze und Zugfestigkeit in der Abbildung 123. Es lassen sich keine unterschiedlichen Effekte in der FK-WEZ mit unterschiedlicher $t_{8/5}$ -Zeit ableiten. Ebenso belegt die Bruchdehnung ein qualitativ ähnliches Verhalten, welche bis 5 ppm bzw. 7 ppm Wasserstoff noch eine Restbruchdehnung von 9 % bzw. 7 % vorweisen kann.

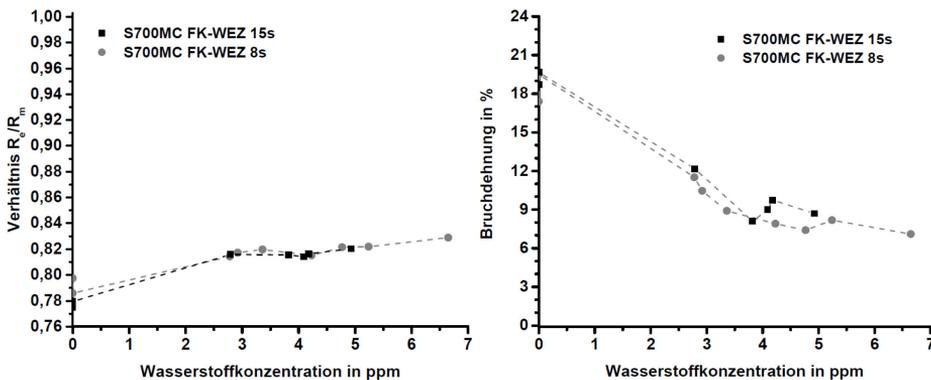


Abbildung 123: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Die FK-WEZ-15s verfügt über ein leicht höheres Potential in der Bruchdehnung im Vergleich zur niedrigeren Abkühlzeit, Abbildung 124. Analog zur GK-WEZ des S700MC in der Abbildung 116 führt eine Anhebung $t_{8/5}$ -Zeit zu einer verbesserten Fähigkeit einer lokalen Plastifizierung nach der Gleichmaßdehnung. Die starke Zunahme der ferritischen Matrix mit bainitischen Anteilen in FK-WEZ des S700MC mit 15s Abkühlzeit äußert sich in einem niedrigeren Anstieg des HDI, Abbildung 124.

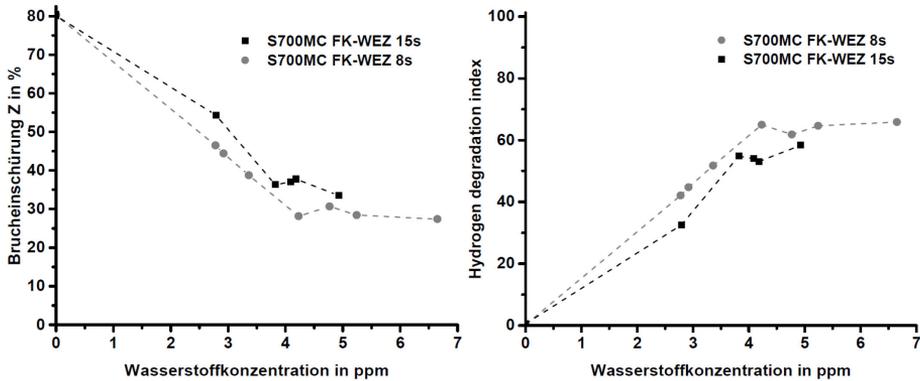


Abbildung 124: Bruchinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration

Die Bruchflächen der FK-WEZ mit einer höheren $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 15s des S700MC in der Abbildung 125 belegen eine starke Analogie zum Bruchmodus mit 8s. Der wasserstofffreie Zustand in a) bzw. b) ist stark geprägt vom duktilen Bruchmodus mit zahlreichen tiefen Grübchen. An den Einschlüssen findet eine ausgeprägte Verformung statt. Mit steigender Wasserstoffkonzentration auf 3 ppm nimmt die Verformung durch die flacher werdenden Grübchen ab, siehe Abbildung 125 c) und d). Weiterhin ist die Bruchfläche durch einen duktilen Bruchmodus gekennzeichnet. Eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration auf circa 5 ppm lässt den Anteil von Quasispaltbruchflächen erheblich ansteigen, Abbildung 125 f). Ein trans- oder interkristalliner Bruch liegt nicht vor. Die steigende Wasserstoffkonzentration verschiebt das Verhältnis aus duktil und Quasispaltbruch hin zu Quasispaltbruchflächen, wodurch eine stärkere Degradation der mechanischen Eigenschaften hervorgerufen wird.

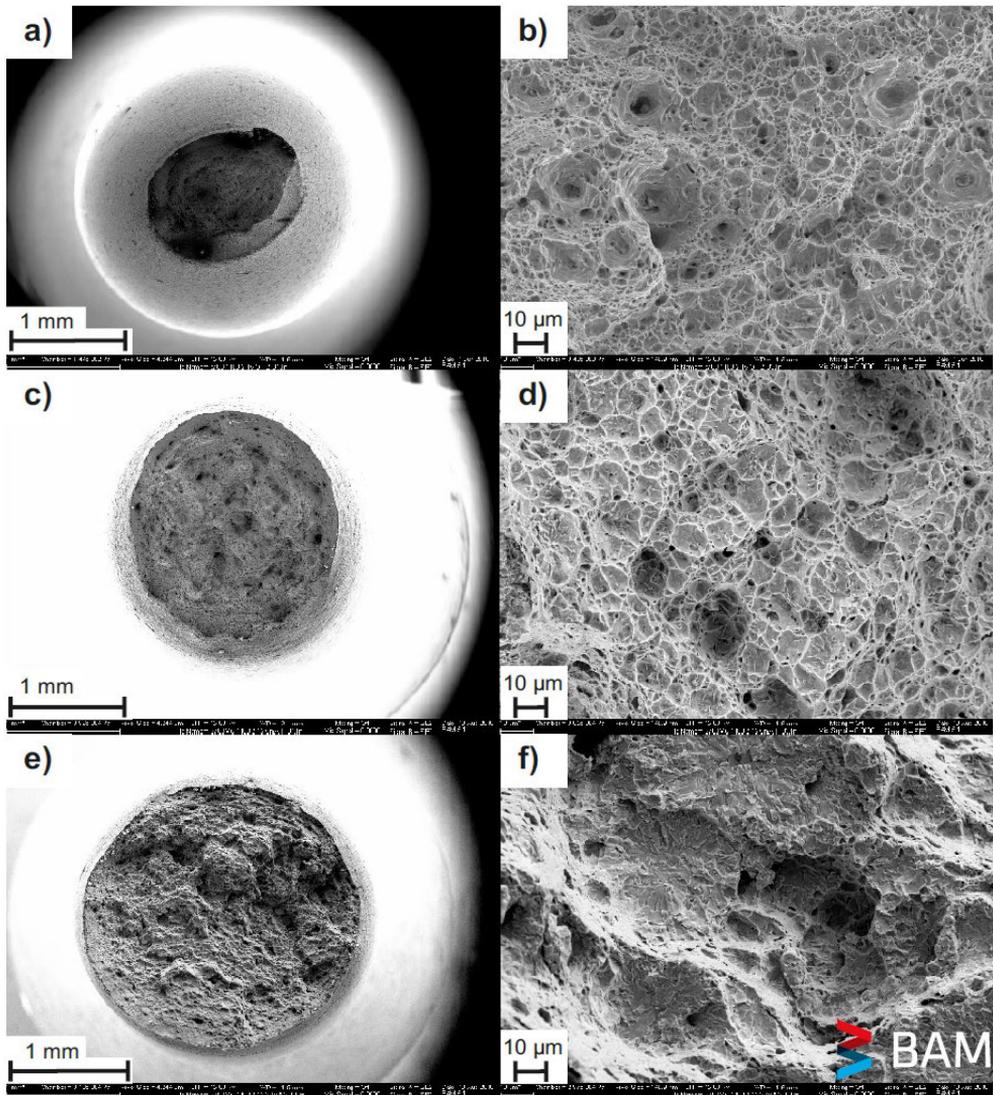


Abbildung 125: Bruchfläche des S700MC FK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,97 ppm, (e) und (f) mit 4,93 ppm

Die Ergebnisse zur Degradation der mechanischen Eigenschaften und die Bruchflächenanalyse belegen zum einen die Abhängigkeit des Gefüges GWS (Q, MC) bzw. WEZ und zum anderen die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration. Die Mechanismen zur Degradation bzw. Werkstoffschädigung abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.3 liefern differenziert Erklärungsansätze. Grundlegend könnte ein Wechsel der Mechanismen zwischen HEDE bzw. HELP in Abhängigkeit der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration vorliegen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Stärke der Wirkung beider Mechanismen mit dem vorliegenden Gefüge und der Wasserstoffkonzentration verschoben wird. Aus den Ergebnissen in 5.2 geht hervor, dass alle Gefügestrukturen einen hardening

Effekt aufzeigen. In 5.2.1 wurde nachgewiesen, dass eine stark schädigende Wirkung in den GWS, bspw. den kompletten Duktilitätsverlust, erst mit sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen eintritt. Im Vergleich zu den GWS setzen in der WEZ beider Werkstoffe die Mechanismen des HELP und HEDE durch die Gefügeänderung bereits bei deutlich niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen ein. Die Folge ist eine erheblich stärkere Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte. Übereinstimmend mit der Literatur [275] kann dieser Zusammenhang zum einen durch die elektrochemische Beladung und zum anderen durch die vergleichsweise hohe aufgenommene Wasserstoffkonzentration verstärkt werden. Nichtsdestotrotz kann dieser Effekt auch in einer realen Schweißnaht zum Tragen kommen, weil auch dort vergleichsweise hohe Wasserstoffkonzentrationen über den Schweißprozess durch diverse Wasserstoffquellen (Schweißzusatz, Schutzgas, Umgebung und unsaubere Schweißnahtvorbereitung) aufgenommen werden. Nachweislich in 5.2.1 steigt sowohl die Streckgrenze als auch leicht die Zugfestigkeit im GWS. Das Beispiel der martensitischen GK-WEZ-8s des S690QL in 5.1.3.3 und 5.2.2 mit einer im Vergleich höchsten Härte von über 400 HV_{0,5} zeigt einen Anstieg der Streckgrenze bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen. Darüber hinaus verfügt dieser Gefügezustand überhaupt keine Fähigkeit für eine weitere Verfestigung im Bereich der Gleichmaßdehnung.

Einfluss der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration

Im niedrigen Wasserstoffbereich dominiert der hardening-Effekt, wodurch eine Verfestigung (Streckgrenzenerhöhung) auftritt. Im mittleren Versetzungsbereich wirkt die Verfestigung bis zur Zugfestigkeit. Auf Basis der Plastizitätstheorien in 2.3.1 ist ein Prozess vorstellbar, wodurch zunächst die Versetzungen durch die interstitielle Wirkung des Wasserstoffs, vergleichbar mit anderen interstitiell gelösten Atomen, in ihrer Bewegung blockiert werden.

Eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im mittleren Bereich kann für eine bestimmte Mikrostruktur durchaus, gemäß der Modellvorstellungen von Birnbaum und Sofronis [121], eine lokal angeregte Versetzungstätigkeit auslösen. Das Wandern der Versetzungen ist beschleunigt, wodurch das Verformungsvermögen lokal durch Wasserstoff erhöht ist. Die Folge wäre eine herabgesetzte Fließgrenze, welche von einer Abnahme der Festigkeit begleitet ist. Diese Vorstellung könnte bei mittleren Wasserstoffkonzentrationen die Abnahme der Zugfestigkeit bis hin zum Zusammenfall mit der Streckgrenze in der WEZ erklären.

Die nächste Stufe ist der Bereich einer für die vorliegende Mikrostruktur hohen Wasserstoffkonzentration. Anhand der diskutierten Bruchflächen in 5.2.2, kann die Modellvorstellung HEDE, weil an den Korngrenzen eine starke Trennung stattfindet, herangezogen werden. Aufbauend dazu ist eine Dekohäsion an der Grenzfläche Matrix/Einschluss durchaus plausibel. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.3.1 liefern die Theorien von Murakami [110] und Lynch [106] Erklärungsansätze für den Mechanismus der Degradation in beiden Stählen. Die Erscheinungsformen der Bruchflächen in diesem Abschnitt sind grundlegend die kleinen Grübchen, welche durch einem AIDE/MVC-Prozess entstehen. Im Vergleich zum duktilen Bruch fallen diese kleiner und flacher aus. Diese Vorstellung liefert einen Erklärungsansatz für die Entstehung des interkristallinen Versagens der WEZ und damit verbunden die starke Degradation der mechanischen Eigenschaften. Jedes Gefüge erträgt eine spezifische Wasserstoffkonzentration, wodurch das Bruchverhalten von der Wabenstruktur (duktile), über QCF, CF (transkristallin) bis hin zu interkristallin umschlägt. Übereinstimmend mit [277] ist der transkristalline Spaltbruch auf Basis des HEDE-Mechanismus durch die Herabsetzung der atomaren Bindungskräfte in der Eisenmatrix interpretierbar. Jener wird auf Grundlage dieser Vorstellung hervorgerufen, wenn unter einer Zugbelastung eine Trennung von

Ebenen erzeugt wird, bevor metallurgische Gleitprozesse generiert wurden oder die dafür notwendige kritische Schubspannung erreicht wurde [277].

Versetzungsdichte

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit stellt sich in den unterschiedlichen Gefügestrukturen ein direkter Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und dem Potential einer Verfestigung durch den aufgenommenen Wasserstoff heraus. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.1.1 ergibt sich ein deutlicher Anstieg der mittleren Versetzungsdichte mit steigendem Anteil des Martensits. Auf Grundlage der hohen Härte und Analyse der Phasenanteile in 5.1.3.3 liegt in der WEZ des S690QL mit der niedrigen $t_{8/5}$ -Zeit eine hohe Versetzungsdichte vor. In Übereinstimmung mit den Ausführungen von Takasawa et al. [136] in 2.3.1 liefert dieser Zusammenhang einen Erklärungsansatz für die im Vergleich stärkste Werkstoffschädigung. Die Ergebnisse belegen, dass eine Reduzierung der Versetzungsdichte ein probates Mittel zur Minimierung der Anfälligkeit gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff ist.

Einfluss der Korngröße

Die Untersuchungen in der GK-WEZ bzw. FK-WEZ unter Verwendung der gleichen $t_{8/5}$ -Abkühlzeit mit einem nahezu identisches Härteniveau bzw. ähnliche Phasenanteile belegen die höhere Anfälligkeit in der GK-WEZ. Die Literatur bestätigt das unterschiedliche Potential einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff in Abhängigkeit der Korngröße [132-134, 278]. Auf Grundlage der dekohäsierenden Wirkung (HEDE) in 2.3.1 wird die Degradation der mechanischen Gütewerte zu höheren Wasserstoffkonzentrationen verschoben, weil die Korngrenzenfläche pro Einheitsvolumen zunimmt. Damit verbunden steigt die Anzahl möglicher Wasserstofffallen aufgrund der Tatsache, dass Korngrenzen eine Gitterunregelmäßigkeit darstellen und dem Wasserstoff ein höheres Platzangebot zur Verfügung stellen. Aus dem Abschnitt 2.4.2 ist zu entnehmen, dass die Korngrenzen auch Diffusionswege darstellen, wodurch eine erhöhte Wasserstoffdiffusion eintreten kann [174, 183]. Eine beschleunigte oder gehemmte Diffusion hängt stark von der geometrischen Ausbildung der Korngrenzen und deren Besetzung mit Ausscheidungen im Metallgitter ab [184-186]. Im Kapitel 5.4 wird der Einfluss der Korngröße höherfester FKB auf die Wasserstoffdiffusion erörtert. Neben den metallurgischen Faktoren, bspw. den Phasenanteilen oder der Versetzungsdichte, ist das Potential einer Degradation der mechanisch-technologischen Gütewerte mit steigender Korngröße erhöht. Eine Reduzierung der Korngröße minimiert die Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff sowohl im S690QL als auch im S700MC.

5.3 Bewertung der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff

Ziel ist es, die Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff auf geschweißte Konstruktionen bzw. Bauteile, unabhängig von der Probengeometrie, zu charakterisieren. Darüber hinaus ist sowohl für eine Beurteilung als auch für eine Analyse der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung mit Hilfe einer numerischen Berechnung ein Kriterium hilfreich, welches die Rissinitiierung und den Rissfortschritt repräsentiert. In [96, 279] wurde die Grundlage eines numerischen Modells für die Analyse der wasserstoffunterstützten Rissbildung entwickelt und durch eine Kopplung der lokalen Beanspruchung (lokale Dehnung) und der lokalen Wasserstoffkonzentration ist es möglich die schädigende Wirkung des Wasserstoffs zum einen auf den GWS und zum anderen auf das Schweißnahtgefüge abzubilden. Diese Verknüpfung liefert entweder eine risskritische Dehnung auf Basis der lokalen Wasserstoffkonzentration oder eine kritische Wasserstoffkonzentration mit Hilfe der lokalen Dehnung. Ein unmittelbarer Vergleich gegenüber der vorliegenden lokalen Dehnung bzw. Wasserstoffkonzentration liefert die Zusammenhänge für eine numerische Berechnung der wasserstoffunterstützten Rissbildung.

Die Analysen im Abschnitt 5.2 belegen die signifikante Reduktion der Dehnungskennwerte gegenüber den Festigkeiten. Grundlegend ist die Auswertung und Verwendung der Bruchdehnung für ein Kriterium nicht zielführend, weil diese direkt mit der Probenlänge und dem -querschnitt gekoppelt ist. Die Bruchdehnung ist eine Betrachtung der Gesamtverformung und schließt folgerichtig die Gleichmaßdehnung mit ein. Unabhängig von der Probengeometrie wird in der Literatur der Einfluss des Wasserstoffs auf den Bereich der Gleichmaßdehnung äußerst kontrovers diskutiert. Maier et al. [271] untersuchten den Einfluss von Wasserstoff auf das Verfestigungs- und Bruchverhalten eines austenitischen Stahls. Die Ergebnisse belegen eine deutliche Abnahme der Gleichmaßdehnung mit steigender Wasserstoffkonzentration. Demgegenüber wurde in den Untersuchungen von Koyama et al. [272] an einem Dualphasenstahl über eine DIC-Analyse (Digital Image Correlation) zur Bestimmung der Dehnung auf den Zugproben nachgewiesen, dass die lokale plastische Dehnung in den Proben mit und ohne Wasserstoff bis auf den Einschnürungsbereich nahezu identisch ist. Die Autoren schlussfolgern, dass der Wasserstoff den Bereich der Gleichmaßdehnung nicht beeinflusst, hingegen die Duktilität nach der Gleichmaßdehnung im Bereich der Einschnürung signifikant reduziert wird. In den Untersuchungen von Ule et al. [273] an einem höherfesten vergüteten Stahl wurde anhand elektrochemisch beladener Zugproben nachgewiesen, dass insbesondere die Brucheinschnürung erheblich beeinflusst wird. Die Wechselwirkung auf die Festigkeiten und auf die Bruchdehnung sind bei niedrigen Wasserstoffkonzentration weniger stark ausgeprägt. Ule et al. [273] nehmen an, dass die Brucheinschnürung nur dann abnimmt, wenn die Dehnrates (Abzugsgeschwindigkeit im Zugversuch) so gering ist, dass die Cottrell-Atmosphäre der Wasserstoffatome, welche an den Versetzungen befestigt ist, tief in die plastische Zone der Zugproben eindringen kann. Die Autoren [88, 139, 271-273] schlussfolgern, dass ein Kriterium, verknüpft mit der Brucheinschnürung, in Lage ist die Anfälligkeit gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff zu charakterisieren.

Die Ergebnisse in dieser Arbeit untermauern die Hypothese, dass Wasserstoff die Brucheinschnürung in den einzelnen Gefügen der höherfesten FKB sehr stark herabsetzt. Daher ist eine Analyse der Bruchfläche mit Wasserstoff referenziert auf den wasserstofffreien Zustand zielführend und darüber hinaus als gefügespezifischer Kennwert auf Konstruktionen übertragbar, weil dieser unabhängig von der Probengeometrie ist. Der Fokus der Analysen lag auf einem gefügespezifischen Kennwert mit Übertragbarkeit zur Beschreibung der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff. Die Umsetzung eines solchen Kriteriums ist die Berechnung der wahren Bruchdehnung

ϵ_w über Gl. 31 in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration mit A_0 : Ausgangsquerschnitt der Zugprobe und A_B : Bruchquerschnitt

$$\epsilon_w = \ln\left(\frac{A_0}{A_B}\right). \quad \text{Gl. 31}$$

Die Darstellung der Zusammenhänge über eine logarithmische Modellierung ermöglicht eine stetige Beschreibung der wasserstoffbedingten Degradation, insbesondere die Duktilität. Somit werden Aussagen über den wasserstofffreien Zustand bis hin zu einem kompletten Duktilitätsverlust getroffen. Bezugnehmend auf die Haupteinflussfaktoren der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung, nämlich Mikrostruktur (GWS und Schweißnahtgefüge), Beanspruchung (Dehnung) und die Wasserstoffkonzentration, werden diese berücksichtigt. Die eigenschaftsdegradierende Wirkung des Wasserstoffs ist über die Darstellung der wahren Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration beschreibbar. Die Benutzung des Kriteriums erlaubt die Bestimmung der schädigenden Wirkung des Wasserstoffs auf in einem Werkstoff, welches über praxisnahe Zugversuche in verschiedenen Gefügestrukturen ermittelt werden kann. Zur Erfassung der Streuung der Ergebnisse ist es darüber hinaus notwendig, dass Hüllkurven formuliert werden [88, 139]. Die grundlegende Idee ist, dass die ermittelten Messwerte zur wahren Bruchdehnung der untersuchten Werkstoffe in 5.2 über eine geeignete Funktion angenähert werden und entsprechende Hüllkurven erarbeitet werden. Die Abbildung 126 zeigt exemplarisch die Erarbeitung der notwendigen Hüllkurven.

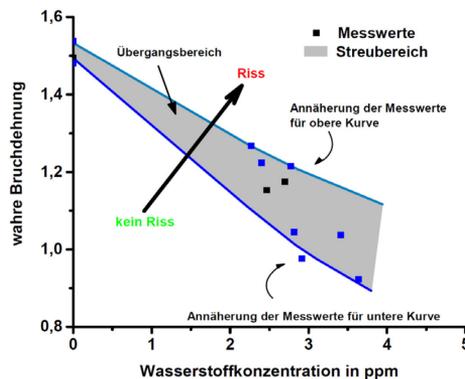


Abbildung 126: Ermittlung der Hüllkurven für die wahre Bruchdehnung

Hierbei werden die gesuchten Hüllkurven (untere und obere Fitkurve) durch einen exponentiellen Fit angenähert, bis eine gute Modellqualität des Fits erreicht wird. Für diese Funktionsanpassung an die Messwerte wird nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgegangen. Das bedeutet, dass die Summe der quadratischen Differenzen zwischen Messwert und angepasstem Wert minimiert wird. Die mathematische Annäherung der Messwerte über eine untere bzw. obere Kurve ist dann notwendig, wenn die Messwerte entsprechend eine Streubreite aufzeigen, siehe Abbildung 126. Diese Zone ist als Übergangsbereich gekennzeichnet und identifiziert den Streubereich bzw. die Trennung zwischen einer Werkstoffschädigung, worin eine Rissentstehung nicht mehr auszuschließen ist. Die zugrundeliegende mathematische Anpassung der Messwerte zur wahren Bruchdehnung erfolgte mit folgender Exponentialfunktion:

$$y = A \cdot e^{(-R \cdot x)} + y_0. \quad \text{Gl. 32}$$

Die Gl. 32 wird mit Hilfe des funktionalen Zusammenhangs der wahren Bruchdehnung (Gl. 31) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration angepasst. Daraus abgeleitet ergibt sich mit

$y = \epsilon_w = \ln\left(\frac{A_0}{A_B}\right)$; mit $x = HD$ die Wasserstoffkonzentration, mit A einem Initialwert der wahren Bruchdehnung ohne Wasserstoff $\epsilon_{w(OH)}$; mit $-R$ einem Faktor, welcher die exponentielle Abnahme charakterisiert und mit y_0 einer Verschiebung in y -Richtung, wodurch Schwankungen (nicht abschätzbar) in den Messwerten der wahren Bruchdehnung während der mathematischen Anpassung ausglich werden können; folgende Gleichung:

$$\epsilon_w = \epsilon_{w(OH)} \cdot e^{(-R \cdot HD)} + y_0 \quad \text{Gl. 33}$$

Die Gl. 33 stellt die Grundlage für die Ermittlung der einzelnen Fitkurven bzw. expliziten Fitgleichungen in den verschiedenen Gefügestrukturen dar. Diese Beschreibung der Kaltrissempfindlichkeit über die wahre Bruchdehnung für beide GWS und WEZ spiegelt die globale schädigende Wirkweise des Wasserstoffs über den gesamten Bereich wider. Die mathematische Beschreibung der Daten über eine stetige Funktion erlaubt eine Implementierung dieser in numerischen Simulationen zur Charakterisierung des Risikos einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung in geschweißten Bauteilen [143, 147, 150]. In den folgenden Kapiteln werden die Daten zur wahren Bruchdehnung in den verschiedenen Gefügestrukturen mit der Gl. 33 analysiert und ausgewertet.

5.3.1 Wahre Bruchdehnung der Grundwerkstoffe

In der Abbildung 127 sind die ermittelten angefitzten Kurven für die beiden GWS dargestellt. Abgebildet sind jeweils die untere und ober Hüllkurve der wahren Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration. Der Vergleich der beiden GWS belegt die stärkere Abnahme der wahren Bruchdehnung mit steigender Wasserstoffkonzentration im S690QL gegenüber dem S700MC. Exemplarisch am Beispiel der unteren Kurven zeigt der S690QL im Bereich um 3 ppm eine Degradation der wahren Bruchdehnung von 1,5 auf circa 0,6. Die geringere Schädigung des S700MC belegt die Abnahme von ursprünglich 1,5 auf circa 1,0.

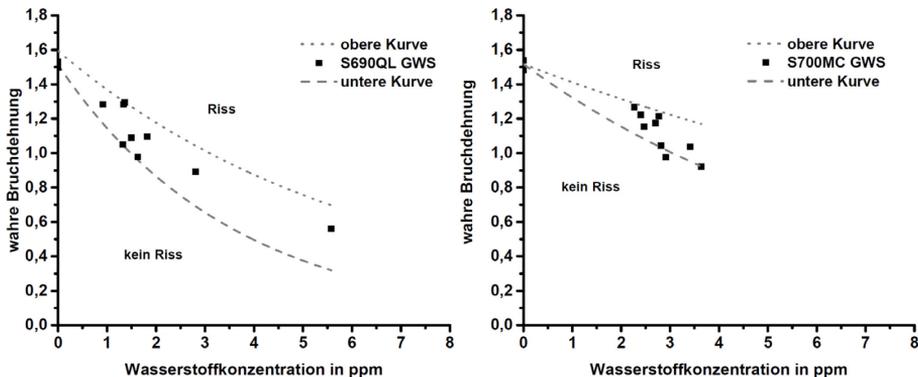


Abbildung 127: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GWS S690QL (links) und S700MC (rechts)

Grundsätzlich ist die Betrachtung der unteren Kurve anzuraten, weil dabei die maximale Werkstoffschädigung durch den aufgenommenen Wasserstoff berücksichtigt wurde. Diese Worst-

Case-Szenarien stellen auch die Grundlage für eine numerische Betrachtung der wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung und Rissfortschritt dar [143, 147, 150].

Die mathematische Betrachtung und Entwicklung geeigneter Fitkurven bzw. Gleichungen erlaubt die Möglichkeit einer Erweiterung der Kurven über den experimentell ermittelten Bereich hinaus. Die Extrapolation der Kurven beider GWS ist in der Abbildung 128 zusammengefasst. Darin wurden die entwickelten Funktionen (obere und untere Hüllkurve) bis zu einer Wasserstoffkonzentration von 15 ppm erweitert. Die blau markierte Fläche (Übergangsbereich) präsentiert die wahre Bruchdehnung zwischen der oberen und unteren Hüllkurve für den S700MC als Funktion der Wasserstoffkonzentration. Der Übergangsbereich für den S690QL ist grau hinterlegt bzw. von der Strich-/Strich-Punkt-Linie begrenzt.

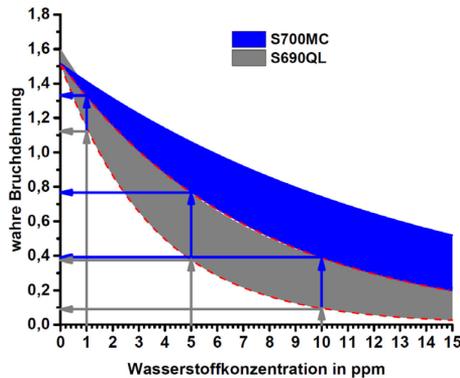


Abbildung 128: Exemplarische Anwendung und Vergleich der Abnahme der wahren Bruchdehnung am Beispiel ausgewählter Wasserstoffkonzentration in den GWS

Anhand dieses Diagramms kann die Degradation der beiden GWS bis 15 ppm abgelesen und angewendet werden. Somit stellt dieser funktionale Zusammenhang eine praktikable Anwendung zur Einschätzung der Degradation des Verformungsvermögens in Abhängigkeit der eingebrachten Wasserstoffkonzentration dar. In dem Diagramm (Abbildung 128) sind exemplarisch Markierungen bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen eingetragen. Am Beispiel der eingebrachten Konzentration von 5 ppm, während der schweißtechnischen Verarbeitung, würde sich die wahre Bruchdehnung (untere Kurven) im Fall des S690QL-GWS auf unterhalb von 0,4 (grau) bzw. im Fall des S700MC-GWS auf unterhalb 0,8 (blau) reduzieren. Diese Auswertung und die Ausführungen im Kapitel 5.2 belegen abschließend die höhere Sensibilität des vergüteten S690QL gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem thermomechanisch hergestellten S700MC.

5.3.2 Wahre Bruchdehnung in der WEZ

Zur Charakterisierung der wahren Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in der WEZ beider Werkstoffe wird ebenfalls auf die Gl. 33 zur mathematischen Beschreibung zurückgegriffen. Analog wird die Degradation als Funktion der Wasserstoffkonzentration mit einem exponentiellen Verhalten mathematisch angenähert.

S690QL GK-WEZ-8s und 15s

In der Abbildung 129 ist die Abnahme der wahren Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration in der GK-WEZ des S690QL mit einer $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 8s (links) bzw. 15s

(rechts) dargestellt. Auf Basis der Gl. 33 wurde die GK-WEZ-8s lediglich mit einer Kurve angefüttet, weil die wahre Bruchdehnung bereits bei niedriger aufgenommenener Wasserstoffkonzentration erheblich abnimmt und den Werkstoff signifikant schädigt. Daraus resultiert ein für dieses Gefüge sehr stark erhöhtes Risiko einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung.

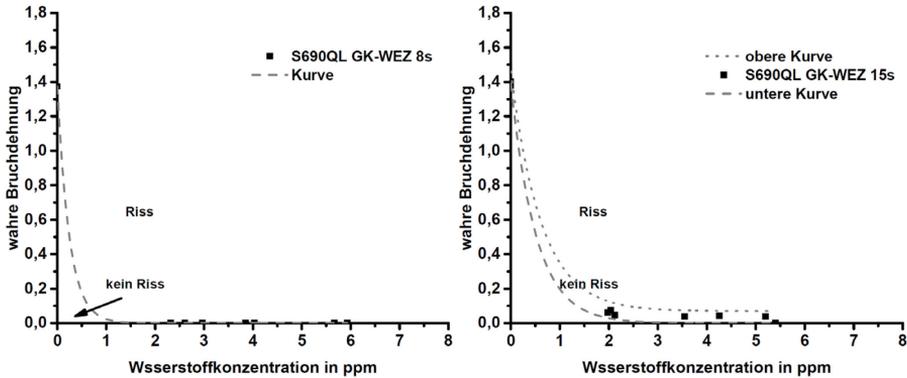


Abbildung 129: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GK-WEZ des S690QL mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts)

Die Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit auf 15s wirkt sich positiv auf die Reduzierung der wahren Bruchdehnung gegenüber der GK-WEZ mit 8s aus. Der komplette Duktilitätsverlust wird auf eine Konzentration von circa 2,5 ppm gegenüber der GK-WEZ-8s verschoben. Anhand des Vergleichs wird eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit im Rahmen des Schweißarbeitsbereichs für die Verarbeitung des vergüteten höherfesten FKB empfohlen, wodurch das Risiko einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung herabgesetzt werden kann. Der empfohlene Schweißarbeitsbereich für den S690QL liegt bei 5s bis 15s für ein MSG-Schweißprozess. Darüber hinaus wird auf Grundlage der Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften des vergüteten S690QL im Kapitel 5.2.2.1 eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit ausdrücklich empfohlen. Aus Untersuchungen in [167, 168] geht hervor, dass eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit bzw. Streckenenergie keinen signifikanten Einfluss auf die eingetragene Wasserstoffkonzentration haben. Der Autor in [280] wies an geschweißten höherfesten FKB nach, dass mit steigender $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 6 s bis 15 s bzw. mit zunehmender Streckenergie von 1,4 bis 2,3 kJ/mm die Mikrorissanzahl pro Probe deutlich abnimmt. Ein abschließender Erklärungsansatz für die Rissbildung konnte durch den Autor in [280] nicht hergestellt werden. Abgeleitet aus den Ergebnissen dieser Arbeit zum Einfluss der veränderten Gefügestruktur und der mechanischen Eigenschaften infolge der Variation der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit im Schweißarbeitsbereich auf die Sensibilität gegenüber einer Degradation durch Wasserstoff (Vergleich Abbildung 129) kann ein Zusammenhang auf die Mikrorissbildung beim Schweißen höherfester FKB hergestellt werden. Aus dem Kenntnisstand in 2.3 zum Einfluss der Wärmeleitung vor und während des Schweißens wurde abgeleitet, dass die Maßnahmen auf den Wasserstoffeintrag und -abbau nicht suffizient für eine ausreichende Reduzierung des Werkstoffschädigung sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen primär den Einfluss der Gefügeveränderung in der WEZ auf die Resistenz gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff.

S690QL FK-WEZ

Das nachfolgende Diagramm (Abbildung 130) zeigt die Abnahme der wahren Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in der FK-WEZ-8s des S690QL. Aus den vorangegangenen Untersuchungen wurde bereits die starke Werkstoffschädigung in der GK-WEZ mit niedriger Abkühlzeit diskutiert. Der Übergangsbereich und insbesondere die untere Kurve verdeutlichen den kompletten Duktilitätsverlust bis 2 ppm. Auf Grundlage dieser Messwerte ist im Vergleich zur GK-WEZ-8s von einem nahezu gleich hohen Niveau einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff auszugehen.

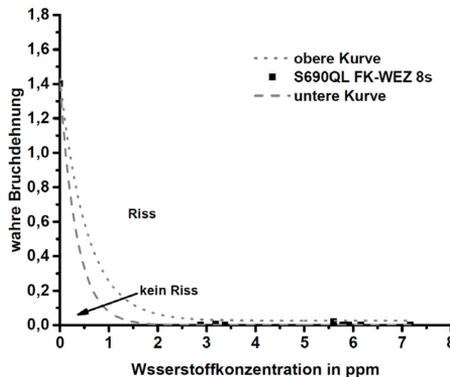


Abbildung 130: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der FK-WEZ des S690QL mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s

Die bereits erwähnten Einflüsse der Abkühlzeit und die Abhängigkeit der Umwandlung von der Spitzentemperatur erklären die Gemeinsamkeiten einer starken Abnahme, aber auch die marginale Verschiebung der FK-WEZ-8s gegenüber der GK-WEZ-8s. Die Verringerung der Korngröße erhöht die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Degradation der wahren Bruchdehnung und auch der mechanischen Eigenschaften [132-134, 136, 278].

S700MC GK-WEZ 8s und 15s

Die folgenden beiden Diagramme in der Abbildung 131 verdeutlichen den Zusammenhang der wahren Bruchdehnung in der GK-WEZ des S700MC. Im Fall der GK-WEZ-8s ist ein relativ großer Übergangsbereich zwischen der oberen und unteren Kurve identifizierbar. Die mathematische Anpassung über die Fitfunktion (Gl. 33) zur Annäherung an die Messwerte erwies sich als schwierig, weil die wahre Bruchdehnung ab einer Wasserstoffkonzentration von circa 3 ppm sehr stark abnimmt. Nichtsdestotrotz wird das Werkstoffverhalten, insbesondere die starke Abnahme, in dieser Mikrostruktur durch die Anwendung der unteren Kurve berücksichtigt und liefert eine höhere Sicherheit zur Bewertung der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff in der GK-WEZ-8s.

Im rechten Diagramm in der Abbildung 131 ist die wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GK-WEZ-15s dargestellt.

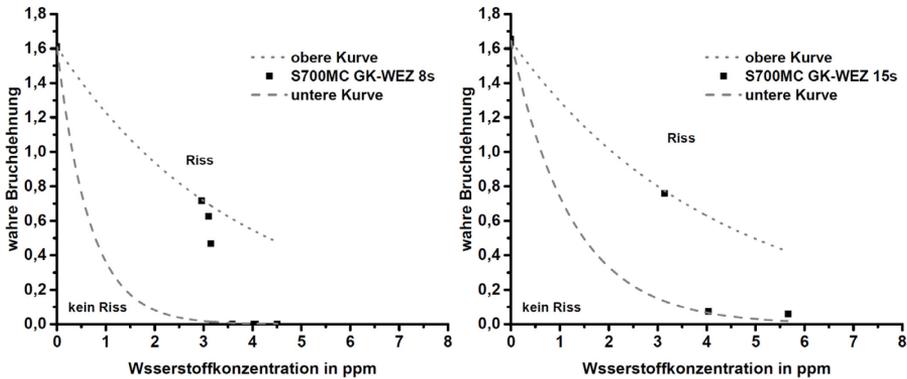


Abbildung 131: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GK-WEZ des S700MC mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts)

Analog zeigt sich ein ausgeprägter Übergangsbereich zwischen dem Auftreten einer Rissentstehung und keinem Riss. Deutlich erkennbar ist die Verschiebung der Abnahme der wahren Bruchdehnung zu einer höheren Wasserstoffkonzentration am Beispiel der unteren Kurve im Vergleich zur GK-WEZ-8s. Eine Anhebung der Abkühlzeit in der GK-WEZ des S700MC führt zu einer deutlich höheren Resistenz gegenüber einer Abnahme der wahren Bruchdehnung durch Wasserstoff. Erst oberhalb von 5 ppm ist mit einem kompletten Verlust der wahren Bruchdehnung zu rechnen.

S700MC FK-WEZ 8s und 15s

Ein Vergleich der FK-WEZ des S700MC mit unterschiedlichen Abkühlzeiten zeigt die Abbildung 132. Aus der mathematischen Anpassung geht hervor, dass die wahre Bruchdehnung (untere Kurve) der FK-WEZ-8s bis 3 ppm im Vergleich zur GK-WEZ deutlicher flacher fällt.

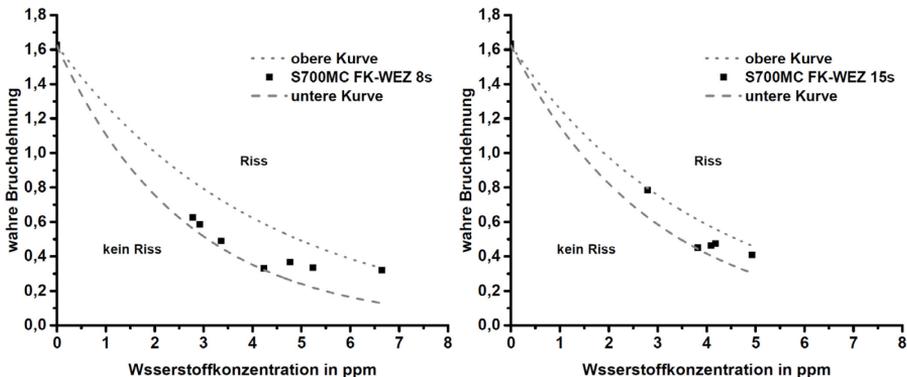


Abbildung 132: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der FK-WEZ des S700MC mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts)

Die höhere Abkühlzeit von 15s (Abbildung 132, rechtes Diagramm) verschiebt die Abnahme der wahren Bruchdehnung zu einer höheren Wasserstoffkonzentration. Insgesamt verbleibt die wahre Bruchdehnung der FK-WEZ-15s auf einem höheren Niveau.

Anhand der hier aufgeführten mathematischen Anpassungen der Messwerte über einen exponentiellen Fit (Gl. 33) lassen sich entsprechend für die untere bzw. obere Kurve Funktionen formulieren, siehe Tabelle 15. Grundlegend sei hier angemerkt, dass es sich bei der unteren Kurve explizit um ein Worst-Case-Szenario handelt, hingegen die obere Kurve ein Best-Case-Szenario abbildet. Hinsichtlich einer größeren Sicherheit wird eine Verwendung der unteren Kurve für eine etwaige Simulation von wasserstoffunterstützten Kaltrissen oder einer Abschätzung des Schädigungspotentials durch Wasserstoff empfohlen. Insbesondere für eine sicherheitsrelevante Beurteilung über eine numerische Berechnung sind die notwendigen wasserstoffabhängigen Materialkennwerte für die verschiedenen Schweißnahtgefüge experimentell zu ermitteln. Die in dieser Arbeit aufgestellten Funktionen in der Tabelle 15 stellen ein wichtiges Risikokriterium für die Analyse der wasserstoffunterstützten Rissbildung dar.

Tabelle 15: Funktionen der angepassten Kurven (obere und untere Kurve) der GWS und WEZ

		S690QL	S700MC
GWS	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,51 \cdot e^{(-0,28039 \cdot HD)} + 0,00377$	$\epsilon_w = 1,51619 \cdot e^{(-0,1365 \cdot HD)}$
	obere Kurve	$\epsilon_w = 1,51368 \cdot e^{(-0,161 \cdot HD)} + 0,08$	$\epsilon_w = 1,51619 \cdot e^{(-0,07143 \cdot HD)}$
GK-WEZ	8s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,37344 \cdot e^{(-4,1 \cdot HD)}$
		obere Kurve	$\epsilon_w = 1,60854 \cdot e^{(-1,49 \cdot HD)}$
	15s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,37344 \cdot e^{(-4,1 \cdot HD)}$
		obere Kurve	$\epsilon_w = 1,608 \cdot e^{(-0,27002 \cdot HD)}$
FK-WEZ	8s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,39041 \cdot e^{(-1,95 \cdot HD)}$
		obere Kurve	$\epsilon_w = 1,64457 \cdot e^{(-0,8 \cdot HD)}$
	15s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,39131 \cdot e^{(-1,7 \cdot HD)}$
		obere Kurve	$\epsilon_w = 1,64457 \cdot e^{(-0,24 \cdot HD)}$
	8s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,40177 \cdot e^{(-2,88 \cdot HD)}$
		obere Kurve	$\epsilon_w = 1,62277 \cdot e^{(-0,382 \cdot HD)}$
15s	untere Kurve	$\epsilon_w = 1,40177 \cdot e^{(-1,8 \cdot HD)} + 0,025$	
	obere Kurve	$\epsilon_w = 1,62278 \cdot e^{(-0,239 \cdot HD)}$	
15s	untere Kurve	n.d.	$\epsilon_w = 1,64457 \cdot e^{(-0,8 \cdot HD)}$
	obere Kurve	n.d.	$\epsilon_w = 1,62283 \cdot e^{(-0,34 \cdot HD)}$
15s	untere Kurve	n.d.	$\epsilon_w = 1,62283 \cdot e^{(-0,255 \cdot HD)}$
	obere Kurve	n.d.	$\epsilon_w = 1,62283 \cdot e^{(-0,255 \cdot HD)}$

Im Folgenden werden anhand der ermittelten Funktionen, speziell die unteren Kurven, die Gefügestände gegenübergestellt, siehe Abbildung 133. Die Funktionen der unteren Kurven aus der Tabelle 15 wurden bis zu einer Wasserstoffkonzentration von 8 ppm extrapoliert. Ein grundlegender Zusammenhang ist die erheblich stärkere Abnahme der wahren Bruchdehnung mit steigender Wasserstoffkonzentration in der WEZ gegenüber den GWS.

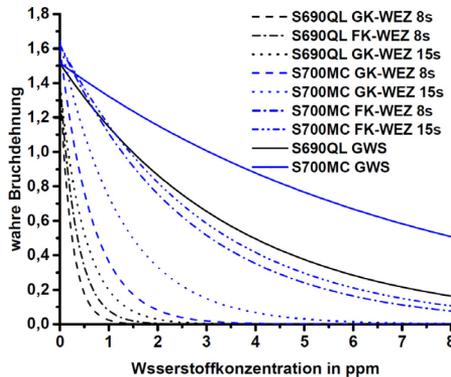


Abbildung 133: Vergleich der wahren Bruchdehnung GWS und WEZ, untere Fitkurven und extrapoliert bis 8 ppm Wasserstoff

Der vergütete S690QL zeigt sowohl im GWS als auch im wärmebeeinflussten Zustand eine höhere Sensibilität gegenüber einer Abnahme der wahren. Die Kurven der WEZ des S690QL und die GK-WEZ mit 8s Abkühlzeit des S700MC liegen sehr dicht beieinander und weisen das höchste Schädigungspotential durch Wasserstoff auf. Bemerkenswert in beiden Werkstoffen ist eine Absenkung der Werkstoffschädigung durch eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8 auf 15s, wodurch die Verarbeitungshinweise der Stahlhersteller im Rahmen des Schweißarbeitsbereichs eingehalten werden. Die GK-WEZ des S700MC erfährt eine leicht höhere Desensibilisierung im Vergleich zur GK-WEZ des S690QL. Nichtsdestotrotz liegt die Abnahme der wahren Bruchdehnung in der GK-WEZ-8s des S700MC oberhalb der WEZ des S690QL, wodurch eine Absenkung der Abkühlzeit während der schweißtechnischen Fertigung des thermomechanisch eingestellten S700MC zur Maximierung bzw. Einhaltung der mechanisch-technologischen Eigenschaften (Festigkeiten) verwendet werden sollte, siehe Abschnitt 5.2.2.1. Deutlich ist das Resultat einer Minimierung des Risikos einer wasserstoffunterstützten Rissbildung in der GK-WEZ-15s des S700MC, siehe Abbildung 133. Die Kurven der FK-WEZ des S700MC nähern sich dem Niveau des GWS S690QL an. Die Wirkstärke einer höheren Abkühlzeit zur Reduzierung der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff fällt in der FK-WEZ des S700MC im Vergleich zur GK-WEZ erheblich niedriger aus. Verantwortlich ist die temperaturabhängige Verschiebung der Umwandlung des Gefüges, weil der ferritische Anteil steigt und die Korngröße abnimmt, wodurch wiederum die Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff erhöht wird.

Auf Grundlage der unterschiedlich starken Werkstoffschädigung durch Wasserstoff ergibt sich eine Reihenfolge mit einer abgestuften Sensibilität. Die Abbildung 134 zeigt die Reihenfolge mit steigender Sensibilität gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff. Die höhere Sensibilität einer FK-WEZ gegenüber einer GK-WEZ ist aufgrund metallurgischer Faktoren möglich und wird auch durch die Literatur bestätigt [139].

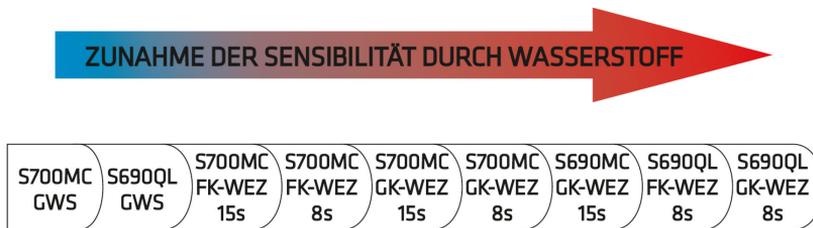


Abbildung 134: Zusammenfassung der Sensibilität

Im Anhang befinden sich die Diagramme mit den extrapolierten Daten der Hüllkurven als Grundlage bzw. Eingabefunktionen für etwaige numerische Simulationen einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung.

Die wahre Bruchdehnung ermöglicht die Bestimmung der Degradation der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration und darüber hinaus eine Abschätzung des Risikos auf die wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung, weil die Haupteinflussfaktoren berücksichtigt werden. Die Implementierung der Funktionen aus der Tabelle 15 in numerischen Berechnungen erlaubt eine Analyse der wasserstoffunterstützten Rissbildung und des Rissfortschrittes in Schweißverbindungen aus höherfesten FKB, um daraus geeignete Maßnahmen zur Reduzierung einer Rissentstehung abzuleiten [143, 147, 150].

Die Ergebnisse in dieser Arbeit belegen, dass die Variation im Schweißarbeitsbereich (Anhebung/Absenkung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit) das „kritische“ Mikrogefüge im Interaktionsdreieck (Abbildung 26) signifikant beeinflusst. Infolgedessen variiert der Grad der Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff. Abgeleitet aus den Ergebnissen in diesem Kapitel ist eine Empfehlung, dass die Wahl geeigneter Schweißparameter und die Vorgaben zur Wärmeleitung primär zum Einstellen des Gefüges genutzt werden sollte. Die gezielte Beeinflussung der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration bzw. die notwendige Wasserstoffeffusion sollte über angemessene Nachwärmprozeduren erfolgen.

5.4 Diffusion

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und die Herstellung des vergüteten S690QL bzw. des thermomechanisch eingestellten S700MC beschrieben. Zunächst wird das Diffusionsverhalten mit Hilfe von Permeationsversuchen erörtert. Dem Abschnitt folgt die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen.

5.4.1 Permeationsexperimente

Das Ziel der Permeationsversuche ist die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur. In dieser Arbeit wurde auf das Verfahren der elektrochemischen Wasserstoffdurchtrittsmessung von Devanathan und Stachursky (4.6.1) zurückgegriffen. Die mathematische Bestimmung erfolgte durch die Verwendung verschiedener Berechnungsmethoden, siehe Tabelle 4 im Kapitel 2.4.2.2. Auf der Austrittsseite findet eine Oxidation statt, wodurch eine Aufzeichnung dieser charakteristischen Permeationskurven möglich ist. Diese Oxidationsstromdichte ist auf der Austrittsseite proportional zur permeierten Wasserstoffmenge. Die Grundlage zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten bilden diese gemessenen Permeationsstromdichtekurven. Die

Abbildung 135 zeigt jeweils zwei Kurven für den S690QL und den S700MC. Die Kurven sind typischerweise durch einen steilen Anstieg geprägt, nachdem die Durchbruchzeit erreicht wurde. Das Maximum der Kurven stellt den stationären Zustand dar (Steady-State Bereich). In diesem Fall kann ein linearer Konzentrationsverlauf in den Proben angenommen werden. Im Vergleich liegt die maximale Permeationsstromdichte des S700MC unterhalb des S690QL.

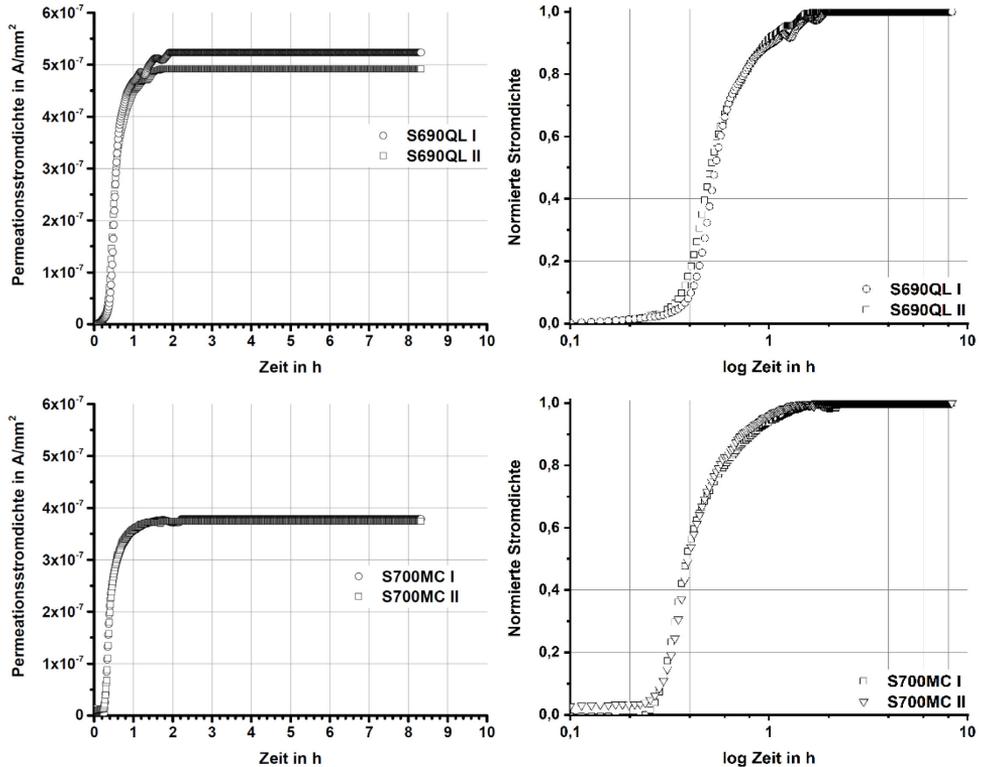


Abbildung 135: Permeationsstromdichten (links) und normierte Permeationsstromdichten (rechts) des S690QL (oben) und S700MC (unten)

Die Normierung der Permeationsstromdichtekurven (Abbildung 135, rechte Diagramme) mit dem jeweiligen stationären Wert (Steady-State Bereich) ermöglicht die Charakterisierung eines bestimmten Wendepunktes in den Kurven. Die Beschreibung des Verhaltens einer gemessenen Permeationskurve im Wendepunkt erlaubt die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten gemäß der Methode in Tabelle 4. Neben der geringeren maximalen Permeationsstromdichte bzw. dem Diffusionsfluss geht außerdem aus den Untersuchungen hervor, dass der S700MC die größere Wasserstofflöslichkeit besitzt. In Übereinstimmung mit der Literatur [281] bedeutet dies, dass im S700MC eine höhere Anzahl an Traps bzw. Fehlstellen vorliegen, um die diffundierenden Wasserstoffatome zu trappen. Im Detail können das auch Kleinwinkelkorngrenzen und Restaustenit sein [281]. Die feinsten Ausscheidungen im Nanometerbereich des S700MC, welche durch die Mikrolegierung (Ti, Nb) in Kombination mit der thermomechanischen Behandlung erzeugt wurden, erhöhen deutlich die Anzahl der Traps mit stärkerer Bindungsenergie. Des Weiteren sind diese gleichmäßig in der Matrix verteilt. Grundsätzlich ist eine Aussage über die aufgenommene

Wasserstoffkonzentration und die Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften nicht direkt möglich. Vielmehr hängt dies davon ab, wo sich die Wasserstoffatome in der Mikrostruktur gelöst haben und ob diese Mikrostruktur bevorzugt Risse auslöst oder nicht. Die zeigt Abbildung 136 im linken Diagramm die normierten Permeationstromdichten bzw. im rechten Diagramm die Analyse des Anstiegs. Entsprechend den Resultaten von Serna et al. [232] lässt sich im unterschiedlichen Anstieg der normierten Permeationstransienten beider Güten ein Zusammenhang zum Trapping von Wasserstoff in reversiblen und irreversiblen Traps schlussfolgern. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand im Kapitel 2.4.2 und Tabelle 3 besitzen Versetzungen eher den Charakter von reversiblen Traps im Vergleich zu Ausscheidungen und Einschlüssen. Deswegen kann angenommen werden, dass der Wasserstoff in einem Stahl mit geringerer Versetzungsdichte, einer homogenen Verteilung von Ausscheidungen und weiteren Phasen wahrscheinlicher in Traps mit irreversiblen Charakter verbleibt. Im rechten Diagramm in der Abbildung 136 ist deutlich der Unterschied zwischen den Anstiegen der normierten Permeationstransienten erkennbar, worin der Anstieg des vergüteten S690QL niedriger ausfällt.

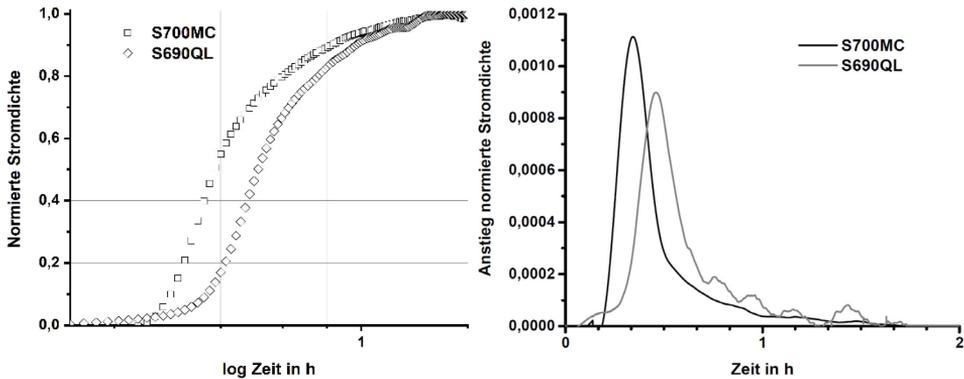


Abbildung 136: Vergleich der normierten Permeationsstromdichten (links) und Anstieg der normierten Permeationsstromdichten (rechts)

Der niedrigere Anstieg des S690QL deutet auf eine große Anzahl von reversiblen Traps, weil die Aufnahme des Wasserstoffs zum Erreichen einer konstanten Permeationstromdichte (Steady-State Bereich) mehr Zeit benötigt, damit alle Traps gefüllt werden. Der Anstieg der normierten Permeationstransienten des S700MC fällt im Vergleich größer aus. Ein Argument für einen hohen Anteil tiefer Traps im S700MC ist, dass die Fallen mit hoher Bindungsenergie (60 kJ/mol, vgl. Tabelle 3), unabhängig von der Höhe ihrer Dichte gegenüber den Fallen mit niedrigerer Bindungsenergie, schnell gesättigt werden [186]. Die Einlagerung des Wasserstoffs findet zunächst in Trapps mit höherer Bindungsenergie statt. Im weiteren Prozess wird die Belegung der Trapps niedrigerer Bindungsenergie erhöht bis zur Sättigung, bevor der Wasserstoff weiter im Gefüge diffundiert. Durch diesen Vorgang werden die tiefen Traps sehr schnell und zuerst belegt, wodurch der kleinere Anstieg des S700MC ableitbar ist. Der Anteil am diffusiblen Wasserstoff wird reduziert und infolgedessen tritt eine Abnahme der Werkstoffschädigung auf [120]. Depover et al. [120] leiten aus ihren Untersuchungen ab, dass Carbide mit geringeren Abmessungen unterhalb 50 nm maßgeblich für den irreversiblen getrappten Wasserstoff sind. Demgegenüber können Carbide mit einer Größe oberhalb 75 nm den Wasserstoff nicht mehr trappen. Abgeleitet aus diesen Zusammenhängen trappt der S700MC aufgrund seiner geringeren Versetzungsdichte mehr Wasserstoff irreversibel in den feinen

Ausscheidungen. Demzufolge ist der thermomechanisch eingestellte S700MC weniger anfällig für eine Werkstoffschädigung durch Wasserstoff.

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.4.2.2 zu den Methoden zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur fasst die Tabelle 16 die ermittelten Diffusionskoeffizienten zusammen. Die auf Basis der Permeationstromdichtekurven ermittelten Diffusionskoeffizienten repräsentieren den effektiven Diffusionskoeffizienten, wodurch neben etwaiger reversibler Trappingeffekte auch die Gitterdiffusion berücksichtigt wird [206]. Die Ausprägung des Gefüges, bspw. die Korngröße, Ausscheidungscharakteristik oder die Versetzungsdichte, charakterisiert die Wasserstoffdiffusion bei Raumtemperatur. Der S690QL weist unabhängig von der Berechnungsmethode einen leicht niedrigeren Diffusionskoeffizienten gegenüber dem S700MC auf.

Tabelle 16: Diffusionskoeffizienten aus Permeationsversuchen bei Raumtemperatur

	i_{\max} in 10^{-7} A/mm ²	t_{lag} in s	$a_{\max} = di/dt$ in 10^{-10} A/(mm ² s)	Diffusionskoeffizient in 10^{-5} mm ² /s			
				D_{WP}	D_{tl}	D_{tmod}	D_{b}
S690QL	5,07 ± 0,176	2081 ± 22	4,94 ± 0,73	4,1 ± 0,47	2,00 ± 0,021	2,51 ± 0,179	1,31 ± 0,179
S700MC	3,75 ± 0,126	1605 ± 18	4,68 ± 0,26	5,27 ± 0,15	2,60 ± 0,029	5,68 ± 0,28	1,72 ± 0,068

Ein Erklärungsansatz für den höheren Diffusionskoeffizienten des S700MC kann durch eine Abhängigkeit der Wasserstoffdiffusion von der Korngröße anhand eines Modells erbracht werden. Im Kapitel 5.4.2.2 wird dieser Zusammenhang im Fall der WEZ erörtert und auf den GWS übertragen. Ein weiterer Ansatz ist, dass im Fall der beiden GWS mit einer vorliegenden Korngröße von circa 7 µm (S700MC) bzw. 10 µm (S690QL) die Wasserstoffdiffusion bevorzugt entlang der Korngrenzen stattfindet. Die metallurgischen Untersuchungen im Kapitel 5.1.2 belegen, dass der S700MC stark von feinsten Ausscheidungen im Korn geprägt ist. Der S690QL ist durch zahlreiche Zementitausscheidungen geprägt, welche sich nachweislich an den Martensitnadeln befinden siehe Abbildung 57. Die Literatur belegt den Einfluss des Zementitgehalts zum einen auf die Funktion als Wasserstofffalle und zum anderen auf die Diffusion [59, 236, 282]. Die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten bestätigen, dass diese Ausscheidungen an den Korngrenzen, bei einer bevorzugten Wasserstoffdiffusion entlang der Korngrenzen, die Diffusionsgeschwindigkeit durch Trapping erniedrigen. Hinzu kommen die im Kapitel 5.1.2 festgestellten Sondercarbide, z.B. Mo₂C., welche zum einen die Löslichkeit erhöhen und zum anderen die Diffusivität erniedrigen. Dies entspricht den Resultaten von Rieke et al. [241]. Ein weiterer Faktor für den niedrigeren Diffusionskoeffizienten des S690QL ist der höhere Anteil an Restaustenitinseln zwischen den Martensitnadeln des S690QL, siehe Kapitel 5.1.2. Diese Phase fungiert als Diffusionsbarriere, aufgrund des deutlich niedrigeren Diffusionskoeffizienten im Austenit, vgl. Abbildung 31.

5.4.1.1 Einfluss der Versuchsparameter auf die Permeationsexperimente

Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.4.2 und den Ausführungen in 4.6.1 geht hervor, dass die wesentlichen Versuchsparameter einer Permeationsmessung die resultierenden Permeationsdaten beeinflussen. Dieses Kapitel erörtert im Folgenden die Einflüsse der Versuchsparameter auf die durchgeführten Permeationsexperimente.

Stromdichte

Aus der Abbildung 137 geht hervor, dass die Stromdichte die maximale Höhe der Permeationsstromdichte beeinflusst. Eine Erhöhung der Stromdichte, von 1,2 mA auf 7,2 mA, verschiebt das Niveau der maximalen Permeationsstromdichte um circa 40 % nach (Abbildung 137, linkes Diagramm). Die Anhebung des Beladestroms hat außerdem zur Folge, dass die Durchbruchzeit von Wasserstoffatomen vom Wasserstoffeintritt auf der Beladeseite bis zum Austritt auf der Detektionsseite (anodische Seite) verkürzt wird, siehe normierte Stromdichte in der Abbildung 137. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den Untersuchungen von Li et al. [210], worin ebenfalls belegt wurde, dass die Detektion des Signals auf der Austrittsseite während des Permeationsversuchs (anodische Permeationsstromdichte) mit steigendem kathodischem Beladestrom in den Permeationsproben zunahm. Die Autoren führen diesen Zusammenhang darauf zurück, dass höhere Ströme zur Entwicklung von mehr Wasserstoffatomen auf der Kathodenoberfläche (Eintrittsseite) führen, wodurch die Menge an diffusiblen Wasserstoff zunimmt und damit die Stromdichte an der Anode erhöht.

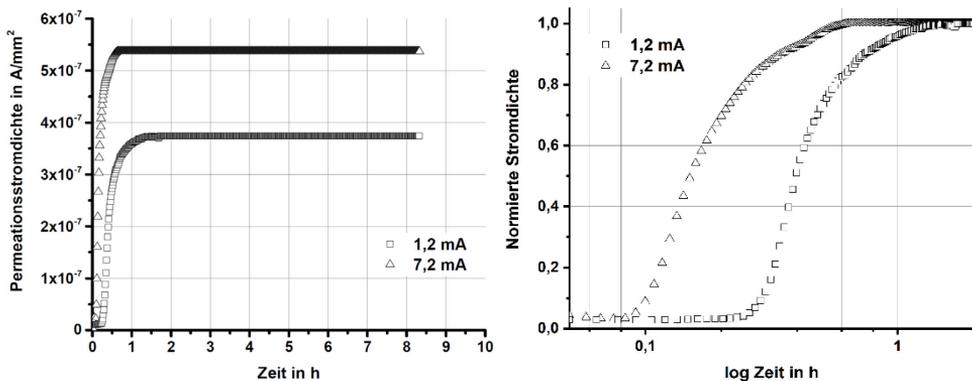


Abbildung 137: Höhe der Permeationstransienten (links) und Verschiebung der normierten Permeationsstromdichte (rechts) in Abhängigkeit der Stromdichte

Der kathodische Ladestrom wird zunächst zur Entfernung der Oxidschicht an der Kathodenoberfläche verwendet. Je höher der kathodische Beladestrom ist, desto kürzer ist nachweislich die Zeit bis zur Detektion des Wasserstoffs auf der Austrittsseite. Dadurch wird die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in den Permeationsproben mit einer Erhöhung des kathodischen Beladestroms deutlich beschleunigt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Werkstoffschädigung durch einen für den Werkstoff zu hohen Beladestrom in Form von Blisterbildung zu vermeiden ist. Der erzeugte Wasserstoff durch eine kathodische Beladung während der Permeation ist erwünscht, weil im Vergleich zu einer freien Korrosion eine gleichbleibende Wasserstoffversorgung, ohne Bildung von Korrosionsprodukten, auf der Eintrittsseite gewährleistet werden kann. Eine Versuchsdurchführung unter freier Korrosion würde eine korrosive Reaktion an der Oberfläche der Permeationsprobe hervorrufen, sodass die Permeationsdaten aufgrund einer Deckschichtbildung bzw. Gefügeinhomogenitäten nicht schlüssig verwertbar sind. Die Folge wären abweichende Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum untersuchenden deckschichtfreien Werkstoff [215]. Die Autoren in [211] belegen ebenfalls in einem mikrolegierten höherfesten Stahl die Zunahme der maximalen Permeationsstromdichte mit steigender Stromdichte. Weiterhin wird in [211] dargelegt, dass auch die Diffusionskinetik unter hohen Stromdichten beschleunigt wird. Diese Ergebnisse und

die der Literatur [210-212] belegen, dass der stationäre Wasserstofffluss (Permeationsstromdichte) mit steigender Beladestromdichte zu- und die Durchbruchzeit abnimmt.

Probendicke

Neben der Beladestromstärke liegt in der Permeationsprobendicke noch ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor vor. Das Diagramm oben links in der Abbildung 138 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Permeationsstromdichte bzw. des Wasserstoffflusses von der Probendicke. Mit steigender Probendicke wird die maximale Permeationsstromdichte abgesenkt. Dieser Zusammenhang stellt eine Abhängigkeit der Permeation und Diffusionsparameter von der Probendicke dar. Diese Ergebnisse werden in den Untersuchungen von Addach et al. an Eisen [213] bzw. Li et al [210] bestätigt. Aufgeführt wird, dass die Abnahme des Steady-State-Bereichs mit zunehmender Probendicke auf ein Wasserstofftransportverhalten zurück, welches signifikant durch Trapping, bspw. durch Korngrenzen, bestimmt wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Wasserstofftrapping mit zunehmender Probendicke immer dominanter wird. In der rechten Darstellung (Abbildung 138) ist die Verschiebung der erstmaligen Detektion eines Signals in Abhängigkeit der Probendicke abgebildet. Deutlich zu sehen ist, dass mit abnehmender Probendicke die Zeit sinkt. Dieses Ergebnis und die der Literatur [210] belegen, dass die Durchbruchzeit des Wasserstoffs mit sinkender Permeationsprobendicke verkürzt wird. In der Abbildung 138 unten rechts wird mit Hilfe einer linearen Regression nachgewiesen, dass die Quadratwurzel der Durchbruchzeit bzw. Detektion des Signals im direkten Zusammenhang zur Permeationsprobendicke, woraus eine Verknüpfung der Plausibilität der Diffusion abgeleitet werden kann. Der nahezu ideale Permeationsversuch ist dann gegeben, wenn durch eine Extrapolation der linearen Regression der Ergebnisse in der Abbildung 138 unten rechts der Koordinatenursprung erfasst werden würde. Diese Ergebnisse und die in der Literatur [213, 214] belegen, dass während der Versuche eine Oberflächenreaktion auf der Austrittsseite (Detektionsseite/Anodenseite) mit der Lösung stattfindet. Auf der Anodenseite findet zunächst die Aufzeichnung des Hintergrundstroms statt, welcher auf ein sehr niedriges Niveau abfällt. Dieser vorbereitende Schritt für die nachfolgende Durchführung des Permeationsschrittes besteht aus einer Oberflächenreaktion zwischen dem Werkstoff (Permeationsprobe) und der wässrigen Lösung (NaOH) auf der Austrittsseite, wodurch sich eine Passivschicht ausbildet. Deswegen wurden alle Permeationsversuche unmittelbar nach dem Abfall des Hintergrundstroms auf eine Stromdichte von $0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gestartet. Eine Verlängerung der Passivierungszeit (Einwirkzeit der Oberflächenreaktion bzw. korrosive Wirkung) würde die Permeationskurve absenken, sodass die maximale Permeationsstromdichte im Steady-State-Bereich niedriger ausfällt [213].

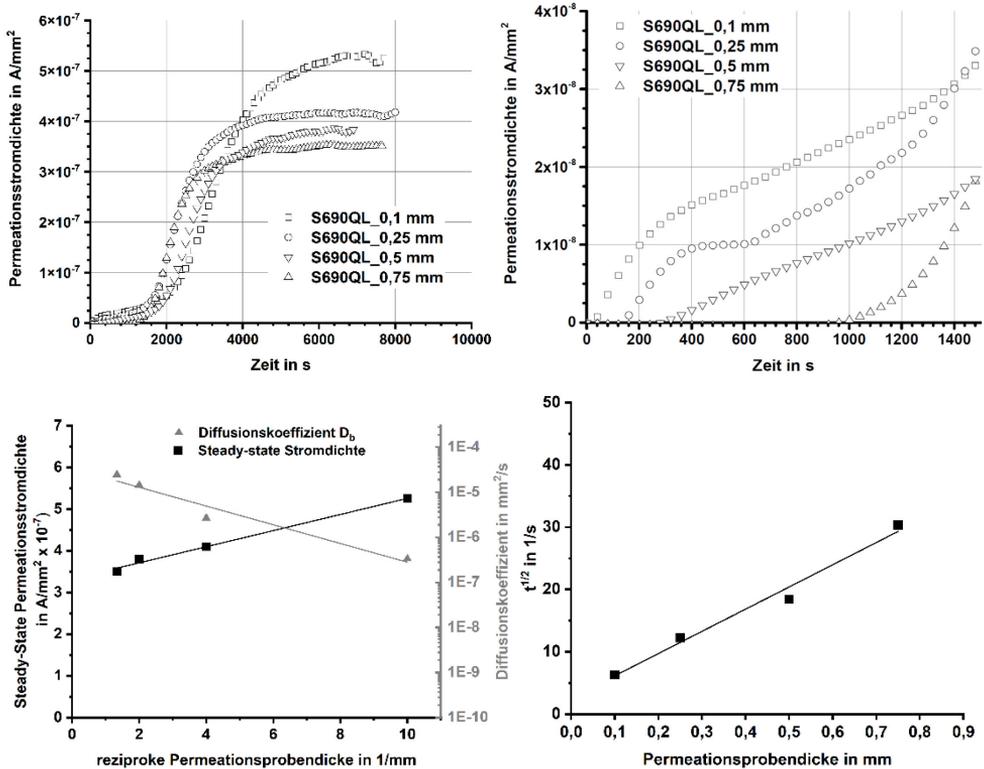


Abbildung 138: Höhe der maximalen Permeationsstromdichte in Abhängigkeit der Probendicke (links) und Verschiebung der Zeit von der Signaldetektion in Abhängigkeit der Probendicke (rechts)

Die zunehmende Oberflächenreaktion bildet eine Oberfläche, welche eine Permeationsbarriere darstellt. Abgeleitet dessen besteht ein Einfluss möglicher Oberflächenreaktionen auf den Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit der Blechdicke. Daher ist es empfehlenswert, diesen Zusammenhang, während der Permeationsversuche in Abhängigkeit der Dicke zu beleuchten, weil somit mögliche Einflüsse auf unterschiedliche Oberflächenreaktionen vermieden werden kann.

Eine Fragestellung ist, ob die Wasserstofftransportprozesse in sehr dünnen Stahlmembranen durch Volumendiffusion oder durch Oberflächenreaktionen gesteuert werden. Grundlegend liefern Stahlmembranen, welche eine kritische Dicke überschreiten, zuverlässige Wasserstoffpermeationsdaten, weil der diffusionskontrollierte Mechanismus dominiert. Die Grenze zwischen einer dünnen und einer dicken Probe ist jedoch kein Standardwert, sondern wird viel mehr vom Elektrolyten (hydrierenden Medien) bspw. auf der Eintrittsseite durch Oberflächenreaktionen und dem Beladestrom, siehe Abbildung 137, bestimmt. In diesen zugrundeliegenden Permeationsversuchen, unter elektrochemischer Versuchsbedingung (kathodischer Beladung), wird die Bildung von Korrosionsprodukten, welche als Barriere gegen den nachfolgenden Wasserstoffeintrag in die Permeationsprobe (Membran) wirken, effektiv unterdrückt [215]. Aus der Literatur geht hervor, dass die kritische Dicke für den dominierenden Diffusionsprozess in Abhängigkeit von den kathodischen Beladungsparametern sowie den Stahleigenschaften variieren kann [217].

Die Darstellung der Permeationsstromdichte in Abhängigkeit der umgekehrten Permeationsprobendicke ist aus wissenschaftlicher Sicht zur Qualifizierung der Permeationsversuche, ob ein stationärer Zustand vorliegt bzw. die Fick'schen Diffusionsgesetze anwendbar sind, empfehlenswert. In der Abbildung 138 das linke Diagramm in der unteren Reihe zeigt die Permeationsstromdichte im Steady-State-Bereich in Abhängigkeit der reziproken Permeationsprobendicke. Die lineare Regression der Permeationsdaten belegt, dass der gemessene Diffusionsfluss im Bereich von 0,1 mm bis 0,75 mm umgekehrt proportional zur Probendicke ist. Die lineare Beziehung zwischen dem Diffusionsfluss und der reziproken Probendicke bedeutet, dass der gemessene Permeationsfluss dem Fick'schen Diffusionsverhalten folgt und die Membran unter einer kontrollierten Diffusion steht. Aufbauend zur Permeationsstromdichte über den reziproken Probendicken sind die Werte des scheinbaren Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Probendicke auf Basis der Durchbruchzeit mit Hilfe der analytischen Lösung der Fick'schen Diffusionsgleichungen in der Abbildung 138 abgetragen. Dieser Zusammenhang zeigt eine fallende Tendenz bzw. Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit Verringerung der Permeationsprobendicke. *Diese Ergebnisse und die der Literatur [215] belegen, dass unter elektrochemischer Versuchsbedingung (kathodischer Beladung) die Bildung von Korrosionsprodukten, welche als Barriere gegen den nachfolgenden Wasserstoffeintrag in die Permeationsprobe wirken, effektiv unterdrückt werden kann. Die Volumendiffusion ist sichergestellt, wenn die Wasserstoffdiffusion durch die Membran langsamer ist als die Oberflächenkinetik [156]. Es konnte gezeigt werden, dass eine stabile volumenkontrollierte Diffusion bereits bei einer Permeationsprobendicke von 0,1 mm vorliegt.*

Einfluss Versuchsparameter Stromdichte und Probendicke auf den Diffusionskoeffizienten

Die diskutierten Effekte der verschiedenen Parameter (Stromdichte, Probendicke) wirken aufgrund der mathematischen Abhängigkeit der Berechnungsvorschriften der Diffusionskoeffizienten, vgl. Tabelle 4, auf die Permeationsdaten. Die Diagramme in der Abbildung 139 stellen die effektiven Diffusionskoeffizienten über die Permeationsprobendicke für die GWS des S690QL bzw. S700MC in Abhängigkeit der Berechnungsvorschriften dar. Deutlich werden zum einen die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Berechnungsmethode und zum anderen die Abhängigkeit zur Probendicke.

Diffusionskoeffizient - zeitabhängig

Grundlegend wird der Diffusionskoeffizient mit den beiden zeitabhängigen Berechnungsvorschriften (break-through bzw. time-lag) durch den zeitlichen Verlauf der Permeationsstromdichtekurve beeinflusst. Die in der Abbildung 139 dargestellten Unterschiede zwischen den zeitabhängigen Methoden beruhen auf einer Interaktion der Permeationsoberfläche mit dem Elektrolyten. Die Minimierung der Einflüsse (Elektrolyt und Stromdichte) auf die Durchbruchzeit liefert die modifizierte time-lag Methode im rechten Diagramm in der Abbildung 140. Die modifizierte time-lag Methode führt zu einer Annäherung des D_{TLmod} an den D_{WP} .

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der modifizierten time-lag Methode erfolgt durch die Subtraktion der Zeit bis zur ersten Detektion des Wasserstoffs von der t_{lag} -Zeit, siehe Tabelle 4. Die verlängerte t_{lag} -Zeit führt zu einer Unterbewertung der analytisch bestimmten Diffusionskoeffizienten, vgl. Abbildung 139. Die Anwendung der modifizierten t_{lag} -Zeit in Kombination mit der konventionellen time-lag Methode ermöglicht die Berechnung von Wasserstoffdiffusionskoeffizienten, welche die Elektrolyteffekte vernachlässigen [139, 207, 283]. Die Werte beider D_{TLmod} signalisieren einen Anstieg mit steigender Permeationsdicke. Es ist anzunehmen,

dass bei höheren Permeationsdicken oberhalb von 1 mm der D_{TLmod} stärker anwächst im Vergleich zum D_{WP} .

Diffusionskoeffizient – zeitunabhängig

Zur Bestimmung des maximalen Diffusionskoeffizienten wurde die Wendepunktmethode eingesetzt. Diese Methode nutzt den Anstieg der Permeationstransienten, wodurch eine genauere Abbildung der Wasserstoffdiffusion erreicht wird.

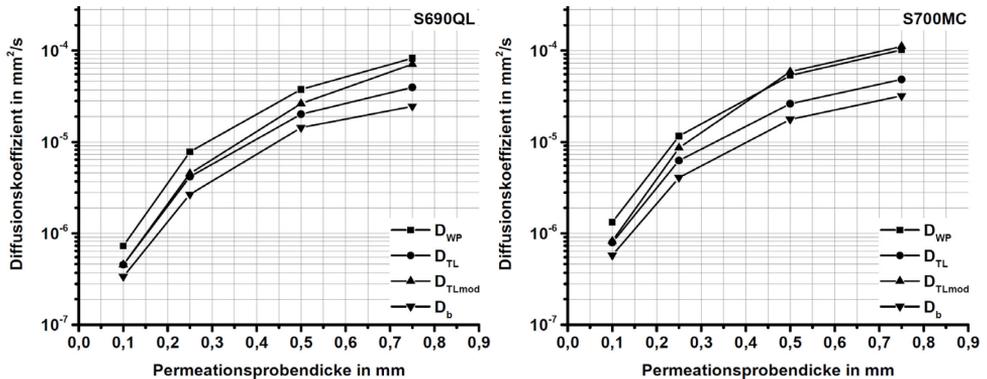


Abbildung 139: Vergleich Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Probendicke im S690QL und S700MC

Im linken Diagramm der Abbildung 140 ist der Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten und der Beladestromdichte dargestellt. Unabhängig von der Methode erfahren beide Werkstoffe eine Zunahme der analytisch berechneten Diffusionskoeffizienten mit dem Anstieg der Beladestromdichte. Die Abhängigkeit der maximalen Permeationsstromdichte bzw. der Durchbruchzeit von der Beladestromdichte wirkt sich analytisch auf die zugrundeliegenden Berechnungsvorschriften gemäß Tabelle 4 aus [210, 211]. Insbesondere erhöht sich die Permeationsstromdichte mit zunehmender Beladestromstärke im stationären Zustand, siehe Abbildung 137. Eine steigende kathodischer Beladestromdichte hat zur Folge, dass die Zeit bis zur ersten Detektion des Wasserstoffsignals auf der Austrittseite deutlich verkürzt wird und infolgedessen die Wasserstoffdiffusionsrate an der Kathode deutlich beschleunigt stattfindet.

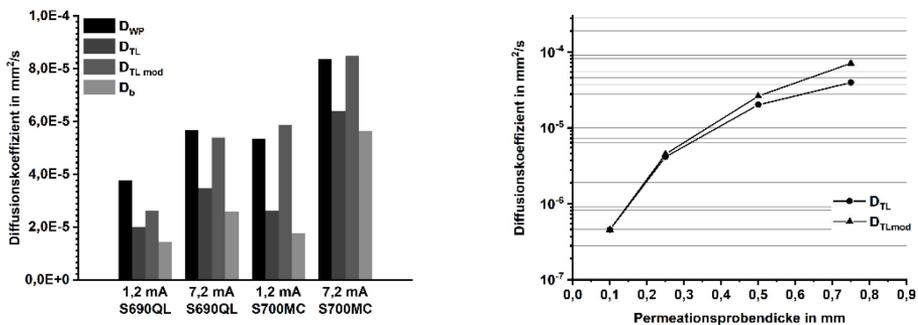


Abbildung 140: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Beladestromdichte (links) und Vergleich der Berechnungsmethode Time-Lag mit Time-Lag modifiziert (rechts) in Abhängigkeit der Permeationsprobendicke

Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass höhere Ströme die Entwicklung von Wasserstoffatomen auf der Kathodenoberfläche steigern, wodurch die Menge an diffusilem Wasserstoff zunimmt. Diese Ergebnisse und die der Literatur [210-212] belegen, dass der stationäre Wasserstofffluss (Permeationsstromdichte) mit steigender Beladestromdichte zu- und die Durchbruchzeit abnimmt. Daraus leitet sich ab, dass die Beladestromdichte die Wasserstoffdiffusion, insbesondere die Messwerte, unabhängig von der Berechnungsmethode des Diffusionskoeffizienten, selbst beeinflusst. Dieser Zusammenhang deckt sich auch mit den Ergebnissen in der Arbeit von Rhode [139].

Zusammenfassend ist zu betonen, dass die effektive Diffusionsfähigkeit nicht nur vom Werkstoff bzw. chemischen Zusammensetzung/Herstellung abhängig ist, sondern auch eine Funktion der experimentellen Versuchsparameter (bspw. Stromdichte oder Dicke) ist [120, 232]. Diese Umstände bedingen eine Vielzahl von experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten in der Literatur, wodurch Streubänder in der Darstellung der Diffusionskoeffizienten entstehen.

5.4.2 Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten

Die Ermittlung der verschiedenen temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten im Bereich von 25 °C bis 400 °C basiert auf der Analyse der Effusionskurven. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Untersuchungen sind die Zusammenhänge und Optimierungen zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten aus dem Abschnitt 4.6.2.

5.4.2.1 GWS S690QL und S700MC

Die Kombination der Trägergasheißextraktion zur Bestimmung der Effusionskurven mit einem gekoppelten Massenspektrometer erlaubt eine sehr hohe Auflösung und genaue Auswertung. Die Basis bilden die in den Kapiteln 2.4.2.2 bzw. 4.6.2 beschriebenen Methoden bzw. die Methode der Halbwertszeit-Bestimmung. Fundamentale Zusammenhänge zur analytischen Berechnung der Diffusionskoeffizienten anhand von Effusionskurven liefern Fromm und Gebhardt [219]. Für die in dieser Arbeit zugrundeliegenden zylindrischen Proben erfolgte die Berechnung nach der Methode I in Tabelle 5.

Die Abbildung 141 zeigt die logarithmierten Konzentrationskurven, normiert auf die absolut aufgenommene Wasserstoffkonzentration, von 25 °C bis 400 °C für den GWS des S690QL (links) bzw. den GWS des S700MC (rechts).

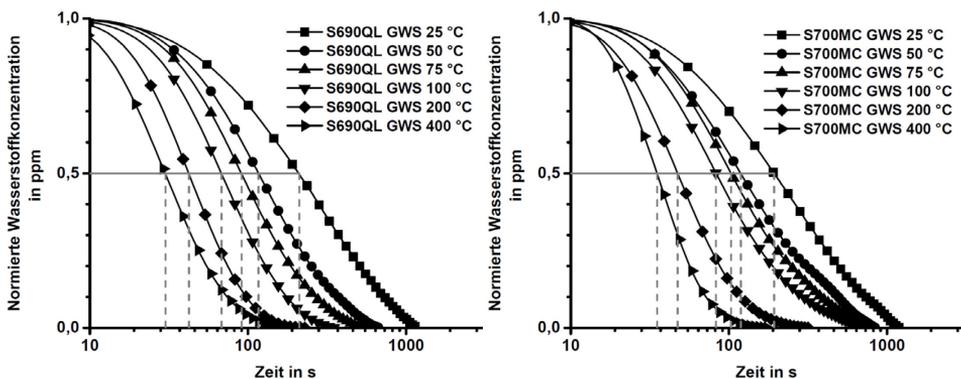


Abbildung 141: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GWS S690QL (links) und S700MC (rechts)

Diese Darstellung bildet die Basis für die Bestimmung der $t_{0,5}$ -Zeit, wonach 50 % der Gesamtwasserstoffkonzentration effundiert ist. Diese liefert wiederum den Eingangswert für die Berechnung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Methode I. In der Abbildung 142 bzw. in der Tabelle 17 sind die jeweiligen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur für den S690QL (links) und S700MC (rechts) abgetragen. Die Ergebnisse zeigen eine qualitative Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur zwischen der Permeationsmethode und der Effusionskurve bei 25 °C. Analog zu den elektrochemischen Permeationsmessungen weist der S690QL im Vergleich zum S700MC einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten bei 25 °C auf.

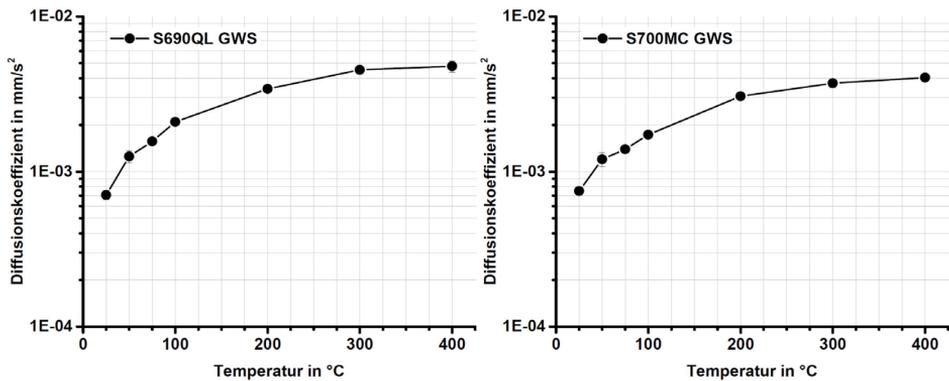


Abbildung 142: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten im S690QL (links) und S700MC (rechts) im GWS von 25 °C bis 400 °C

Grundsätzlich unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten von Permeationsversuchen bei RT gegenüber den Effusionskurven bei RT mit Hilfe der Trägergasheißextraktionsmethode. Die Permeationsmethode wird durch den unmittelbaren zeitverzögerten Wasserstofftransport durch den Aufbau einer steigenden Transienten charakterisiert. Die Ergebnisse und die in der Literatur [139, 284] belegen den Zusammenhang, dass die analytisch berechneten Diffusionskoeffizienten anhand von Effusionsversuchen bei Raumtemperatur höher ausfallen im Vergleich zu Permeationsexperimenten. Aus dem Kenntnisstand zur Analyse der Löslichkeitsprodukte in der Abbildung 64 geht hervor, dass die Anlassbehandlung des Vergütungsstahls S690QL zu einer Bildung von VC-Phasen in der Matrix führt.

Tabelle 17: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten GWS S690QL und S700MC von 25 °C bis 400 °C

T in °C	Diffusionskoeffizient in $10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$	
	S690QL	S700MC
25	0,71 ± 0,05	0,75 ± 0,05
50	1,25 ± 0,11	1,20 ± 0,13
75	1,57 ± 0,03	1,39 ± 0,07
100	2,09 ± 0,1	1,73 ± 0,1
200	3,42 ± 0,0	3,07 ± 0,11
300	4,53 ± 0,25	3,72 ± 0,25
400	4,78 ± 0,40	4,04 ± 0,0

Diese führen zu einem Anstieg der Wasserstofffallen (Trapping), wodurch sich der gesamte Diffusionsprozess verzögert [285, 286]. Eine Zunahme der Auslagerungstemperatur auf 50 °C lässt den Diffusionskoeffizienten im S690QL geringfügig stärker anwachsen im Vergleich zum S700MC. Der Anstieg der Effusionstemperatur auf 400 °C führt in beiden Werkstoffen zu einem starken Zuwachs der Diffusionskoeffizienten.

Zusammenfassend lässt sich sowohl aus den Permeationsversuchen als auch aus den Effusionskurven ein geringfügig niedrigeren Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur für den S690QL ableiten. Die Analyse der Diffusionskoeffizienten verdeutlicht, dass der S690QL im Temperaturbereich von 50 °C bis 400 °C über einen höheren Diffusionskoeffizienten verfügt. Daraus lässt sich bereits ein hoher reversibel getrappter Wasserstoffanteil mit niedriger Aktivierungsenergie für das Vergütungsgefüge ableiten. Die Summe der diffusionshemmenden Effekte im Gefüge des S700MC wirken sich mit steigender Temperatur stärker aus.

5.4.2.2 WEZ S690QL und S700MC

In der Abbildung 143 sind die Kurven der normierten Konzentrationskurven für die GK- bzw. FK-WEZ des S690QL dargestellt. Für die WEZ wurden die Diffusionskoeffizienten bei 25 °C, 50 °C, 100 °C und 200 °C analysiert. Die Gegenüberstellung der normierten Konzentrationskurven der GWS in der Abbildung 141 belegt im unteren Temperaturbereich die höheren $t_{0,5}$ -Zeiten in der WEZ. Die vergleichende Analyse der Effusionskurven in der GK- bzw. FK-WEZ des S690QL verdeutlicht die höhere $t_{0,5}$ -Zeit in der FK-WEZ im unteren Temperaturbereich von 25 °C und 50 °C.

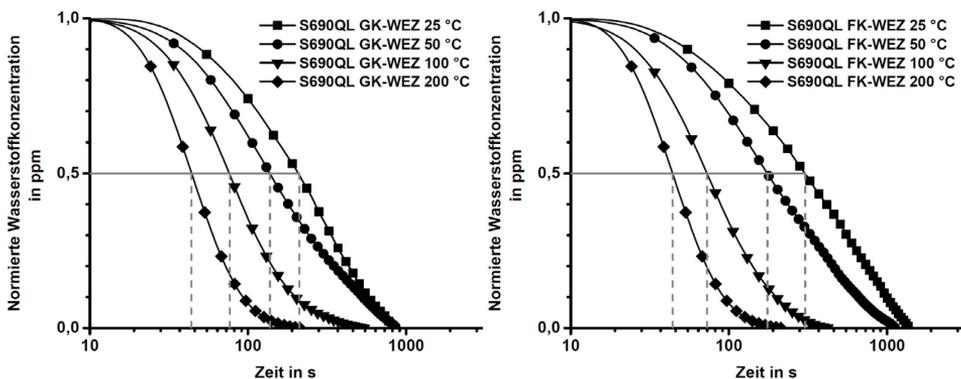


Abbildung 143: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S690QL

Anhand dieser Zusammenhänge ergeben sich auf Basis der $t_{0,5}$ -Zeit folgende Unterschiede im Wasserstofftransportverhalten in der WEZ, dargestellt in der Abbildung 144. Die Diffusionskoeffizienten der GK- bzw. FK-WEZ verzeichnen oberhalb von 100 °C keine nennenswerten Unterschiede in der Wasserstoffdiffusion, Abbildung 144. Es sind lediglich noch leicht abgesenkte Diffusionskoeffizienten in der WEZ im Vergleich zum GWS abzuleiten. Die Diffusionskoeffizienten der WEZ nähern sich dem Niveau des GWS an. Aus der Analyse der Diffusionskoeffizienten in der FK-WEZ des S690QL gegenüber der GK-WEZ geht eine stärkere Abnahme hervor. Wie bereits im Kenntnisstand unter dem Abschnitt 2.4.2 erläutert, wird in der Literatur [138, 174, 181-186] die Wirkung der Korngröße auf das Diffusionsverhalten kontrovers diskutiert. Auf der einen Seite stellen

Korngrenzen aufgrund ihrer Phasengrenzflächen Wasserstofffallen dar. Auf der anderen Seite fungieren Sie als Diffusionswege, wodurch der Wasserstofftransport erhöht wird.

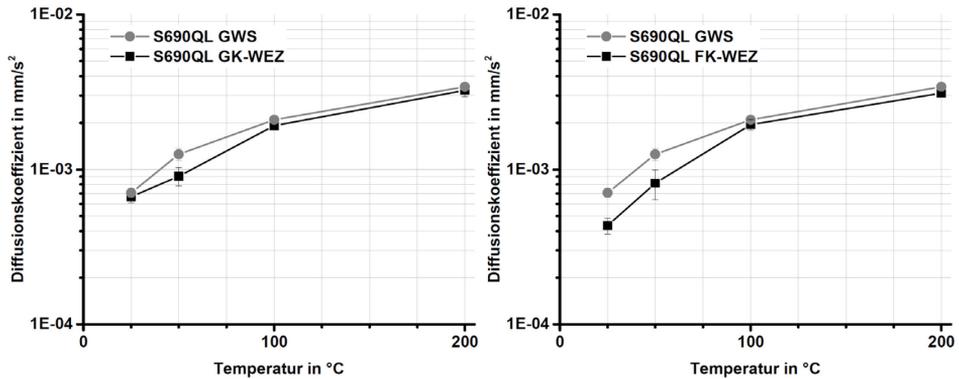


Abbildung 144: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S690QL von 25 °C bis 200 °C

Die Korngrenzen bzw. eine Abnahme der Korngröße muss nicht notwendigerweise die Wasserstoffdiffusion fördern, weil diese bevorzugte Diffusionspfade darstellen. Diese Ergebnisse und die in der Literatur [187] belegen, dass Korngrenzen entgegengesetzte Effekte auf die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff ausüben können. Die schnellste Diffusion ist bei einer Zwischenkorngröße zu erwarten. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Fläche pro Volumeneinheit zu und die Wasserstoffmobilität steigt in Abhängigkeit der wachsenden Korngrenzfläche. Eine kleinere Korngröße minimiert die Wasserstoffdiffusion durch Trappingeffekte an den Knotenpunkten der Korngrenzen, weil diese durch die kleinere Korngröße ansteigen. Damit verbunden kann der Diffusionskoeffizient deutlich abnehmen. Die Resultate in dieser Arbeit zur höheren Diffusionsgeschwindigkeit in der Abbildung 144 in der GK-WEZ, welche fast das Niveau des GWS erreicht, bestätigen die Zusammenhänge aus dem Kenntnisstand im Abschnitt 2.4.2. Darüber hinaus bietet dieses Modell von Ichimura et al. [188] sowohl in den Permeationsexperimenten als auch über die Halbwertszeitbestimmung durch die TGHE eine theoretische Grundlage für den experimentell bestimmten höheren Diffusionskoeffizienten des S700MC GWS im Vergleich zum GWS des S690QL.

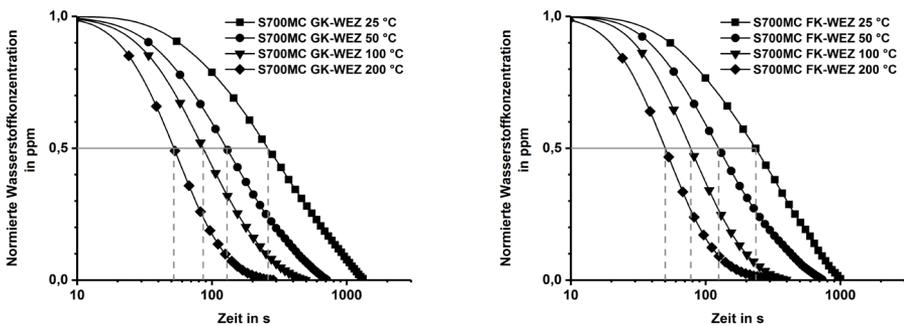


Abbildung 145: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S700MC

Die normierten Konzentrationsverläufe der GK- bzw. der FK-WEZ des S700MC sind in der Abbildung 145 dargestellt. Die Gegenüberstellung zwischen der GK- und der FK-WEZ belegt eine Verschiebung der $t_{0,5}$ -Zeit bei 25 °C in der GK-WEZ zu höheren Zeiten. Die Unterschiede der Konzentrationskurven im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C fallen wesentlich geringer aus. Diese Zusammenhänge spiegeln sich abgeleitet auch in den resultierenden temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten in der Abbildung 146 wider. Sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ ist ersichtlich, dass der Wasserstofftransport gegenüber dem GWS niedriger ausfällt.

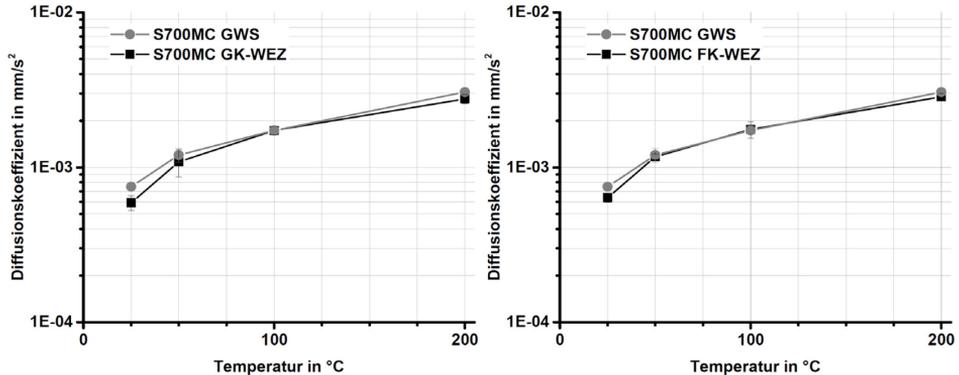


Abbildung 146: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S700MC von 25 °C bis 200 °C

Zusätzlich zeichnet sich in der GK-WEZ des S700MC gegenüber der FK-WEZ ein geringfügig abgesenkter Diffusionskoeffizient bis 50 °C ab. Mit steigender Temperatur oberhalb von 50 °C nimmt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von dem Gefüge ab. Analog zum S690QL nähern sich die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der WEZ des S700MC dem GWS an, vgl. Abbildung 146 mit Abbildung 144. Zusammenfassend sind in der Tabelle 18 die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der GK- bzw. FK-WEZ beider Werkstoffe gegenübergestellt.

Tabelle 18: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten WEZ S690QL und S700MC von 25 °C bis 200 °C

T in °C	Diffusionskoeffizient in $10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$					
	S690QL GWS	S690QL GK- WEZ	S690QL FK- WEZ	S700MC GWS	S700MC GK- WEZ	S700MC FK- WEZ
25	$0,71 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,04$
50	$1,25 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,12$	$0,81 \pm 0,11$	$1,20 \pm 0,13$	$1,09 \pm 0,22$	$1,17 \pm 0,05$
100	$2,09 \pm 0,10$	$1,91 \pm 0,06$	$1,95 \pm 0,15$	$1,73 \pm 0,10$	$1,73 \pm 0,11$	$1,76 \pm 0,21$
200	$3,42 \pm 0,00$	$2,24 \pm 0,30$	$3,11 \pm 0,06$	$3,07 \pm 0,11$	$2,77 \pm 0,18$	$2,85 \pm 0,14$

Schlussfolgernd aus diesem Abschnitt fallen die Diffusionskoeffizienten in der WEZ gegenüber dem GWS in beiden Werkstoffen niedriger aus. Dieser Effekt wird durch diffusionshemmende Wirkung einer Zunahme von getraptem Wasserstoff verstärkt. Der diffusible Gesamtwasserstoff im jeweiligen Gefüge besteht aus einem diffundierenden Anteil im Metallgitter und einem freierwerdenden

Anteil aus den vorliegenden Traps. Im folgenden Abschnitt wird auf Basis der Effusionskurven der freiwerdenden Wasserstoffanteil aus den Traps bei entsprechender Temperatur erörtert.

Wasserstofflöslichkeit und –trappingverhalten aus den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

Entsprechend der Vorgehensweise nach Rhode [139] wurde die Gesamtwasserstoffkonzentration über eine zweistufige Temperaturlagerung experimentell ermittelt. Zunächst wurde die Effusionskurve bei entsprechender Temperatur zur Berechnung des korrelierenden Diffusionskoeffizienten, analog des im Abschnitt 5.4.2 beschriebenen Verfahrens, bestimmt. Dieser Kurve ist dementsprechend ein Anteil der Wasserstoffkonzentration zugeordnet, siehe Abbildung 147. Die abhängig vom Gefüge verbleibende Wasserstoffkonzentration wird durch die zweite Stufe der Warmauslagerung bei 900 °C ermittelt. Zusammengefasst setzt sich die aufgenommene Gesamtwasserstoffkonzentration (HD_{Gesamt}) aus dem ersten Teil ($HD_{1. \text{Teil}}$) und dem zweiten Teil ($HD_{2. \text{Teil}}$) zusammen:

$$HD_{\text{Gesamt}} = HD_{1. \text{Teil}} + HD_{2. \text{Teil}} \quad \text{Gl. 34}$$

Die Abbildung 147 und folgend stellen die Wasserstoffanteile im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 120 °C dar. Die aufgenommene Gesamtwasserstoffkonzentration im GWS des S690QL beträgt 3,4 ppm. Demgegenüber löst der GWS des S700MC geringfügig mehr Gesamtwasserstoff von ca. 4,2 ppm. Die Analyse der einzelnen Wasserstoffanteile bezogen auf den Gesamtwasserstoff bei 25 °C weist einen getrappten Wasserstoffanteil (2. Teil) von circa 0,5 ppm auf. Mit steigender Temperatur auf 50 °C und darüber hinaus ist kein signifikant verbleibender 2. Wasserstoffanteil detektierbar, siehe Abbildung 147 (links). Demgegenüber zeigt der S700MC ein höheres Potential zum Trappen von Wasserstoff bis circa 100 °C, siehe Abbildung 147 (rechts). Von Raumtemperatur bis 50 °C erstreckt sich ein Plateau (2. Teil), wonach circa ein 1 ppm vom gelösten Gesamtwasserstoff getrappt sind.

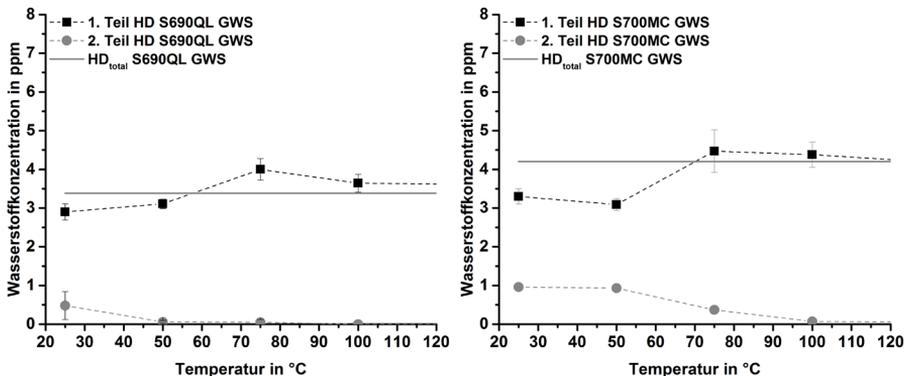


Abbildung 147: Anteil diffusibler und reversibel getrappter Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur im GWS S690QL (links) und S700MC (rechts)

Im Bereich von 50 °C bis 75 °C ist weiterhin ein fallender Wasserstoffanteil von circa 0,5 ppm getrappt. Gegenüber dem S690QL ist nachweislich bis 100 °C ein 2. Wasserstoffanteil detektierbar, vgl. Abbildung 147. Diese Trappingcharakteristik des S700MC im GWS wirkt diffusionshemmend, woraus die niedrigeren Diffusionskoeffizienten gegenüber dem S690QL resultieren, vgl. Tabelle 18.

Im Kapitel 5.1.2 wurde für den GWS des S700MC eine kleinere Korngröße nachgewiesen. Dies steht im Zusammenhang eines größeren Effekts des Trappings an Korngrenzen, wodurch eine Absenkung des Diffusionskoeffizienten eintritt. Das Legierungskonzept in Kombination mit dem thermomechanischen Walzen des S700MC generieren eine hohe Anzahl von Phasengrenzen zwischen Einschlüssen und Ausscheidungen im Gitter. Aus der Literatur [176] geht von diesen Gitterbaufehlern eine diffusionshemmende Wirkung hervor.

In der Abbildung 148 sind die einzelnen Wasserstoffanteile der GK-WEZ und FK-WEZ des S690QL mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit gegenübergestellt. Im Vergleich zum GWS (Abbildung 147) ist die aufgenommene Gesamtwasserstoffkonzentration in GK-WEZ von circa 3,5 ppm auf circa 6 ppm angestiegen. Zusätzlich verfügt die GK-WEZ über ein deutlich höheres Trappingvermögen. Bei 25 °C werden bis zu 1,5 ppm Wasserstoff vom Gesamtanteil getrappt. Bis 50 °C ist der 2. Teil im Vergleich zum GWS noch erhöht. Dies belegen auch die niedrigeren Diffusionskoeffizienten in der GK-WEZ, vgl. Tabelle 18.

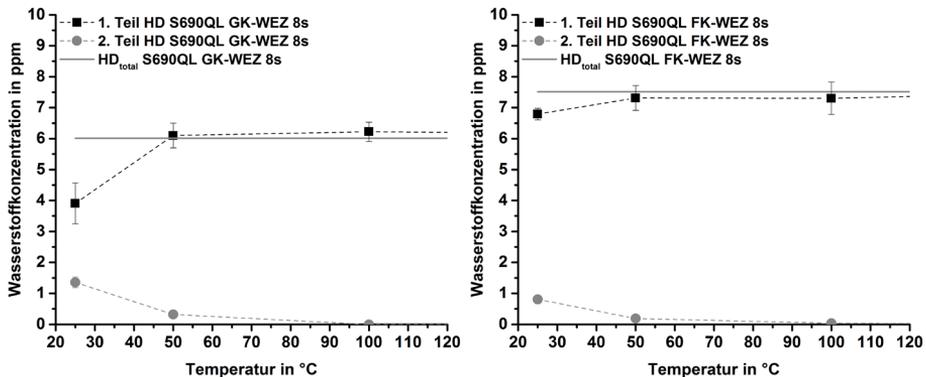


Abbildung 148: Anteil diffusibel und reversibel getrappten Wasserstoffs in Abhängigkeit der Temperatur in der GK-WEZ 8s (links) und in der FK-WEZ 8s (rechts) des S690QL

Das feinkörnigere Gefüge des S690QL im rechten Diagramm (Abbildung 148) mit den gestiegenen Phasengrenzanteilen verfügt über eine nochmals höhere Wasserstofflöslichkeit von circa 7,5 ppm im Vergleich zur GK-WEZ. Im Vergleich zum GWS des S690QL in der Abbildung 147 liegt eine deutliche Steigerung von über 50 % der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration vor.

Im Kapitel 5.2.2 wurden die Einflüsse von schweißtechnischen Temperaturzyklen auf den thermomechanischen Lieferzustand des S700MC erörtert. Die Verschiebung und teilweise Aufhebung der festigkeitssteigernden Mechanismen spiegelt das Ergebnis bezüglich der Wasserstofflöslichkeit bzw. -trappingverhalten in der GK- und FK-WEZ wider, Abbildung 149. In beiden WEZ liegt qualitativ ähnlicher Verlauf zwischen dem freiwerdenden und getrappten Wasserstoff vor.

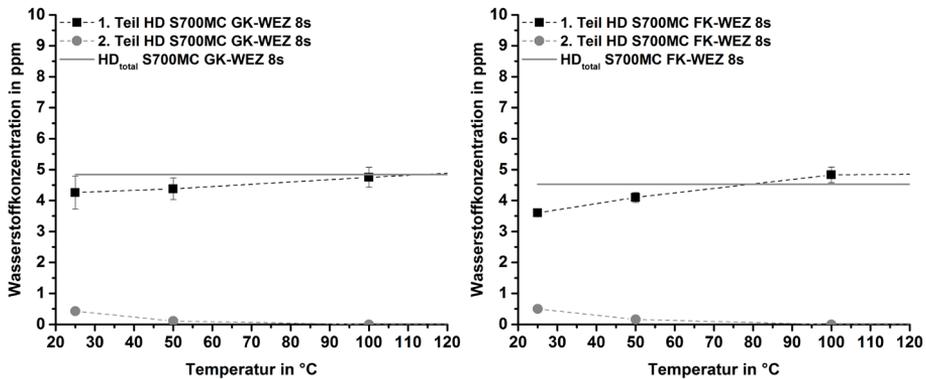


Abbildung 149: Anteil diffusibler und reversibel getrappten Wasserstoffs in Abhängigkeit der Temperatur in der GK-WEZ 8s (links) und in der FK-WEZ 8s (rechts) des S700MC

Die Unterschiede in der Kinetik des Kornwachstums sind in beiden WEZ-Gefüge gering, woraus eine ähnliche Korngröße resultiert, vgl. Abbildung 63 im Kapitel 5.1.3.1. Dies führt zu einem vergleichbaren Lösungsvermögen von circa 4,8 ppm in der GK-WEZ gegenüber circa 4,6 ppm in der FK-WEZ, siehe Abbildung 149. Der schwach ausgeprägte höhere 2. Teil der Wasserstoffkonzentration bzw. der ansteigende 1. Teil belegt eine marginal erhöhte Trappingcharakteristik in der FK-WEZ des S700MC. Die im Kapitel 5.1.3.2 diskutierten Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Ausscheidungen in Abhängigkeit der Temperatur deuten auf nicht in Lösung gegangener MX-Phasen in der FK-WEZ hin. Das erhöht geringfügig Trappingcharakteristik gegenüber der GK-WEZ. Im Vergleich mit dem GWS des S700MC in der Abbildung 147 ist ein zweifach so hoher Anteil an getrappten Wasserstoff beobachtbar, weil die Ausscheidungen im GWS noch nicht thermisch beeinflusst wurden.

Diese Ergebnisse belegen zum einen deutliche Trappingunterschiede zwischen den beiden GWS und zum anderen konnte gezeigt werden, dass ein schweißtechnischer Temperatur-Zeit-Zyklus ein anderes Trappingverhalten zur Folge hat.

Die nachfolgenden Diagramme bilden die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten über die Arrhenius Darstellung ab.

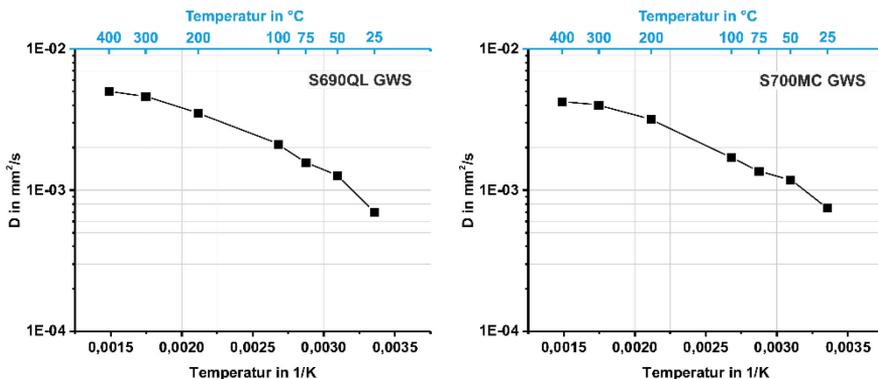


Abbildung 150: Arrhenius Darstellung GWS vom S690QL (links) und S700MC (rechts)

Diese stellen die Grundlage zur Berechnung der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdiffusion im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400 °C im GWS bzw. bis 200 °C im Schweißnahtgefüge dar. Die Abbildung 150 zeigt die Arrhenius-Beziehung für die beiden GWS, indem die Diffusionskoeffizienten logarithmisch über die inverse Temperatur in 1/K abgetragen werden.

Abgeleitet aus den Arrhenius Darstellungen sind in der Tabelle 19 die korrelierenden Aktivierungsenergien aus den GWS zusammengefasst. Zusätzlich gegenübergestellt sind die berechneten Aktivierungsenergien auf Grundlage der Diffusionskoeffizienten aus den Permeationsexperimenten. Im Vergleich beider Methoden ergeben sich höhere Aktivierungsenergien von über 40 kJ/mol, weil deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten auf Basis der Permeationsexperimente in beiden GWS vorliegen. Diese Werte weisen auf ein irreversibles Trapping hin. Dieses Ergebnis und die in der Literatur [191] korrelieren mit dem deutlichen Anstieg der Diffusionskoeffizienten oberhalb der Raumtemperatur.

Tabelle 19: Aktivierungsenergien der beiden GWS

Temperaturbereich in °C	S690QL	S700MC
	E _A in kJ/mol	
25-50 (Permeation)	47,81	43,38
25-50	8,20	6,44
25-75	6,07	4,59
25-100	5,70	4,25
50-75	3,45	2,30
50-100	4,42	3,13
75-100	5,59	4,14
100-200	3,23	3,95
100-400	2,69	2,82
200-300	2,69	2,30
200-400	2,10	1,70

Unabhängig einer Unter- bzw. Überbewertung der Aktivierungsenergien zeigt sich die Temperaturabhängigkeit in den verschiedenen Bereichen. Die Aktivierungsenergie von über 8 kJ/mol im GWS des S690QL deutet auf eine Bindung des Wasserstoffs im Spannungsfeld von Versetzungen hin, da von einer höheren Versetzungsdichte im S690QL auszugehen ist [94]. Grundsätzlich deuten die Aktivierungsenergien des S690QL GWS auf eine stärkere Interaktion im Temperaturbereich bis 100 °C hin. Der S700MC verfügt über leicht erhöhte Aktivierungsenergien im Temperaturbereich oberhalb von 100 °C.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten in der WEZ mit Hilfe der Arrhenius Darstellung ist in der Abbildung 151 zusammengefasst. Die resultierenden Aktivierungsenergien sind in der Tabelle 20 aufgelistet.

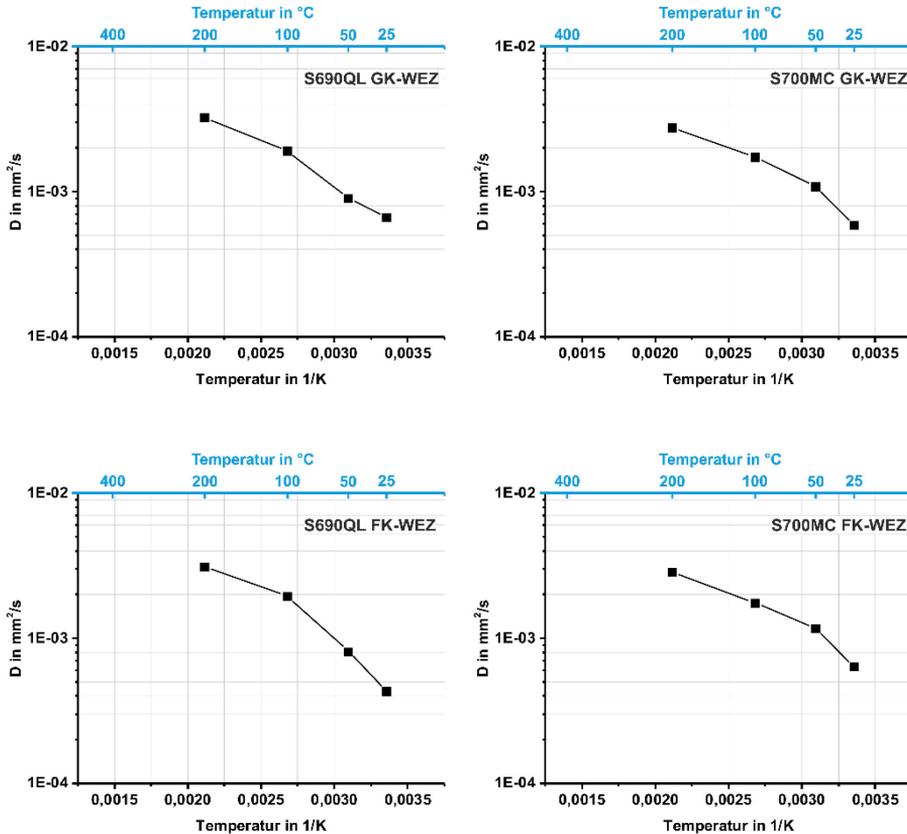


Abbildung 151: Arrhenius Darstellung WEZ vom S690QL (links) und S700MC (rechts)

Im Fall der WEZ des S690QL ist eine Zunahme der Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu verzeichnen. Die Aktivierungsenergie in der GK-WEZ steht im Zusammenhang mit der hohen Versetzungsdichte. Demgegenüber steigt die Aktivierungsenergie in der FK-WEZ auf $7,6\text{ kJ/mol}$.

Tabelle 20: Aktivierungsenergien in der GK- bzw. FK-WEZ des S690QL bzw. S700MC

Temperaturbereich in $^{\circ}\text{C}$	S690QL		S700MC	
	GK-WEZ	FK-WEZ	GK-WEZ	FK-WEZ
E_A in kJ/mol				
25-50	4,30	8,76	8,47	8,49
25-100	5,75	8,01	5,61	5,27
50-100	6,52	7,59	4,07	3,54
50-200	4,61	4,82	3,42	3,27
100-200	3,36	2,98	2,98	3,08

Der Anstieg in der FK-WEZ entsteht zum einen durch die kleinere Korngröße und zum anderen mit der hohen Versetzungsdichte, da die gleiche Abkühlzeit von 8 s gegenüber der GK-WEZ vorliegt. In

der FK-WEZ wird zur Freisetzung des Wasserstoffs im Temperaturbereich bis 100 °C eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zur GK-WEZ benötigt. Gegenübergestellt in der Tabelle 20 liegen in der der WEZ des S700MC geringere Unterschiede zwischen der GK- bzw. FK-WEZ vor.

Die Optimierung des Aufheizvorgangs der Proben auf die gewünschte Analysentemperatur erzielt eine qualitative Verbesserung der für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auf Grundlage der Effusionskurven. Die ermittelten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten beider Güten liegen grundsätzlich dicht beieinander. Der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur auf Basis der Effusionskurve liegt oberhalb des aus den Permeationsversuchen ermittelten Diffusionskoeffizienten. Diese Ergebnisse und die der Literatur [139, 206] belegen, dass die Diffusionskoeffizienten ausgehend von Effusionsversuchen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, tendenziell höher liegen.

5.5 Thermische Desorptionsanalyse

Grundlegend dient die thermische Desorptionsanalyse der Ermittlung von Wasserstoffeffusionspeaks in Abhängigkeit der Temperatur. Diese bilden die Basis zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von Wasserstofftraps in den beiden verschiedenen Werkstoffgüten. Der Wert gibt Aufschluss über den Charakter des Traps, bspw., ob dieser reversibel oder irreversibel getrappt ist. Für die Analyse wurde die Trägergasheißextraktionsanlage mit einem Massenspektrometer verknüpft. Die entsprechenden Proben wurden mit konstanten Aufheizraten von Raumtemperatur bis 900 °C erwärmt. In der Literatur [286-298] sind diverse Aktivierungsenergien von Wasserstoff in Fallen veröffentlicht. Die Quantifizierung der Aktivierungsenergien im Schweißnahtgefüge von höherfester FKB mit unterschiedlichen Legierungskonzepten ist bis dato nur unzureichend erforscht. Darüber hinaus haben die Messbedingungen einen signifikanten Einfluss auf die Ermittlung der Aktivierungsenergien, bspw. die Proben temperatur.

5.5.1 Wasserstofflöslichkeit GWS und WEZ

Zunächst wird anhand der Datenbasis aus den Messungen zur TDA die absolut aufgenommene Wasserstoffkonzentration in den einzelnen Gefügestrukturen bewertet. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand geht hervor, dass die Löslichkeit und die Wasserstoffverteilung deutlich mit den vorhandenen Gitterbaufehlern im Werkstoff wechselwirken. Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, dass eine thermische Beeinflussung (Schweißprozess) zur Umverteilung der Gitterbaufehler, bspw. Korngröße, Ausscheidungscharakteristik und Versetzungsdichte, führt. Die Interaktion zwischen den unterschiedlich thermisch beeinflussten Gefügestrukturen und der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration ist in der Abbildung 152 zusammengefasst. Ausgehend von der Löslichkeit der beiden GWS sind die GK- bzw. FK-WEZ mit verschiedenen $t_{8/5}$ -Zeiten bzw. Haltezeiten bei der jeweiligen Spitzentemperatur abgetragen.

Die in dieser Arbeit bereits diskutierte Interaktion (2.4.2, 5.1.2 und 5.4) zwischen dem aufgenommenen Wasserstoff und den Versetzungen wird zusätzlich in Bezug auf die Löslichkeit anhand folgender Untersuchungsmethode erörtert. Aus Zugproben mit definierter Vorbelastung im Bereich der Gleichmaßdehnung wurden TDA-Proben angefertigt. Die aufgenommene Wasserstoffkonzentration in diesen plastifizierten Gefügestrukturen für die beiden Güten zeigt die Abbildung 152. Die Erhöhung der Versetzungsdichte durch die zuvor beschriebene Belastung der Zugproben im Bereich plastischer Dehnung führt zu einer deutlich höheren aufgenommenen Wasserstoffkonzentration. Am Beispiel des GWS S690QL übersteigt der plastifizierte GWS um Faktor zwei den GWS und löst darüber hinaus mehr Wasserstoff als die GK-WEZ mit einer Haltezeit von 2s. Im Fall der FK-WEZ des S700MC übersteigt der plastifizierte GWS die Löslichkeit gegenüber der WEZ. Diese Ergebnisse belegen, dass Bereiche mit hohen Versetzungen eine gesteigerte Attraktivität für

Wasserstoff darstellen. Dies beinhaltet sowohl einen diffusiblen als auch einen reversiblen Wasserstoffanteil.

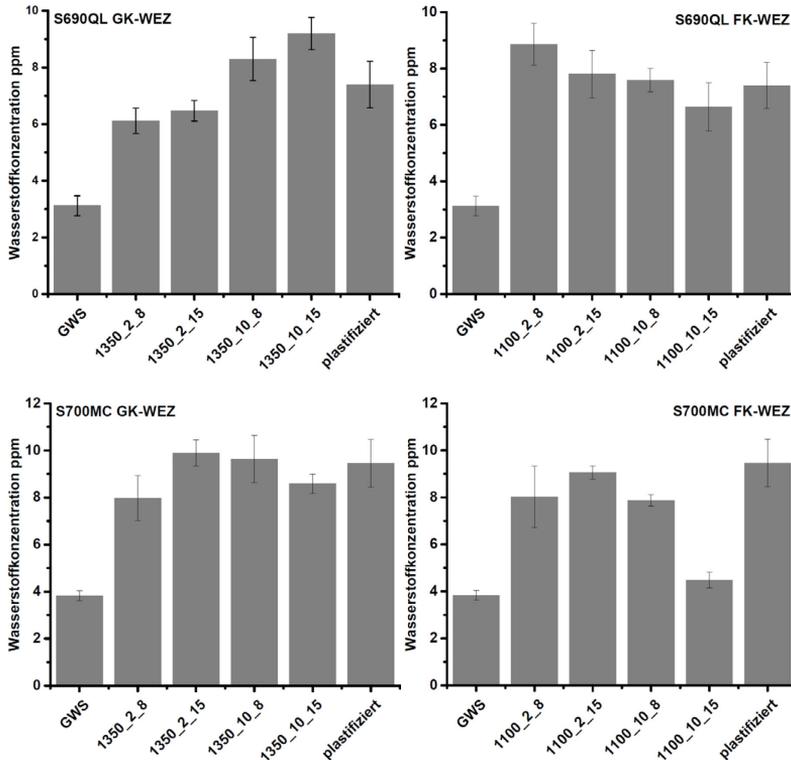


Abbildung 152: Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit der Mikrostruktur (GWS und WEZ)

Im Fall der GK-WEZ des S690QL steigt zunächst die Löslichkeit von circa 3,5 ppm im GWS auf circa 6 ppm deutlich an. Im Bereich der GK-WEZ des S690QL mit einer Spitztemperatur von 1350 °C ist eine leichte Zunahme der Wasserstoffkonzentration mit Erhöhung der $t_{8/5}$ -Zeit von 8s auf 15s zu verzeichnen. Die grundsätzliche Aussage ist gegenüber der Literatur in [139], ob eine Absenkung der $t_{8/5}$ -Zeit mit einer verbundenen Zunahme des martensitischen Anteils die Löslichkeit anhebt, nicht möglich. Aufbauend zu den Untersuchungen mit einer schweißstypischen kurzen Verweildauer bei der jeweiligen Spitztemperatur in der GK- bzw. FK-WEZ wurde die Haltezeit auf 10 Sekunden ausgedehnt, siehe Abbildung 152. Dies führt in der GK-WEZ des S690QL zu einem weiteren Anstieg der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration auf 8 ppm bzw. auf circa 9 ppm in den Proben mit einer $t_{8/5}$ -Zeit von 15s, siehe Abbildung 152. Im Kapitel 5.1.3.1 in der Abbildung 63 wurde nachgewiesen, dass die Verlängerung der Haltezeit in der GK-WEZ S690QL einen erheblichen Korngrößenwachstum nach sich zieht. Untersuchungen von Schaupp et al. [168] an Schweißnähten von höherfesten FKB belegen, dass eine Zunahme der eingebrachten Wärme (Streckenenergie) die $t_{8/5}$ -Zeit ansteigen lässt, wodurch wiederum die aufgenommene Wasserstoffkonzentration ansteigt. Die Folge wäre ein höheres Potential einer Degradation der mechanisch-technologischen Gütewerte, weil ein höherer Anteil von diffusiblen und getrappten Wasserstoff vorliegt. Der Löslichkeitssprung vom GWS zur FK-WEZ ist unter anderem dem geschuldet, dass durch den Temperatur-Zeit-Zyklus mit

einer hohen Aufheizrate, gefolgt von einer kurzen Haltezeit bei geringerer Spitztemperatur eine vollständige homogene Austenitisierung nicht mehr gewährleistet ist, wodurch ein Anteil von Restaustenit bestehen bleibt. Dadurch kann ein entgegengesetztes Löslichkeitsverhalten auftreten, siehe Abbildung 152, indem die aufgenommene Wasserstoffkonzentration mit steigender Haltezeit abnimmt. Die Zunahme der Haltezeit begünstigt eine homogene Austenitisierung des Gefüges, wodurch der Restaustenitanteil sinkt. Analog zum S690QL liegt in der WEZ des S700MC gegenüber dem GWS eine um Faktor 2 bis 2,5 höhere aufgenommene Wasserstoffkonzentration vor, vgl. Abbildung 152. Die verlängerte Haltezeit von 2 s auf 10 s führt auch in die GK-WEZ des S700MC mit 8 s Abkühlzeit zum Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Eine hohe Wärmeeinbringung mit einer verlängerten Haltezeit und 15 s Abkühlzeit lässt die Wasserstofflöslichkeit in der FK-WEZ des S700MC auf circa 4 ppm absinken. Dies entspricht nahezu dem Niveau des GWS.

Nachweislich bestimmt der Temperatur-Zeit-Zyklus beim Schweißen bzw. die Wärmeeinbringung die Wasserstofflöslichkeit. Beide Werkstoffe verfügen über spezifische Löslichkeitscharakteristika durch die unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Zyklen. Bereits über die Wärmeeinbringung beim Schweißen wird die Löslichkeit signifikant beeinflusst und kann bei Kenntnis mit einer gezielten Wärmeführung beeinflusst werden. Das DVS Merkblatt 0916 [83] Metall-Schutzgas Schweißen von FKB empfiehlt einen Arbeitsbereich von 5 bis 15 s für die Verarbeitung. Aus den Ergebnissen wird für die schweißtechnische Verarbeitung des S690QL die höhere $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 15 s im Rahmen des Arbeitsbereichs empfohlen, weil die Wasserstofflöslichkeit in der GK-WEZ nicht signifikant gegenüber 8 s Abkühlzeit ansteigt und in der FK-WEZ niedriger ausfällt. Für den S700MC wird eine Absenkung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit während der schweißtechnischen Verarbeitung empfohlen, weil sowohl in der GK-WEZ als auch in der FK-WEZ die aufgenommene Wasserstoffkonzentration mit 8 s $t_{8/5}$ -Abkühlzeit niedriger ausfällt.

5.5.2 Desorptionskurven und Peakanalyse

Mit Hilfe der in 4.8 beschriebenen Methode zur quantitativen Ermittlung der realen Proben temperatur konnte die resultierende Genauigkeit der thermischen Desorptionsanalyse signifikant verbessert werden. Die nachfolgenden Analysen berücksichtigen das thermische Aufheizverhalten unmittelbar nach dem Start des Aufheizvorgangs. Die Desorptionskurven zur Bestimmung der Aktivierungsenergien sind in der Abbildung 153 mit den verschiedenen Aufheizraten (0,1 K/s, 0,2 K/s und 0,4 K/s) sowohl für die GWS als auch für die WEZ gegenübergestellt. Die Temperaturabhängigkeit führt gefügabhängig zu einem spezifischen Desorptionsspektrum für jede Aufheizrate. Charakteristisch ausgeprägt ist der starke Effusionspeak zu Beginn in den Desorptionskurven und bestätigen den im Abschnitt 2.4.2.1 beschriebenen Effekt. Mit der Initialisierung der linearen Erwärmung der Proben ist mitunter eine starke beginnende Desorptionsrate zu verzeichnen, vgl. Abbildung 153. Hervorgerufen wird dieser Effekt zum einen durch den Konzentrationsgradienten und zum anderen können im oberflächennahen Bereich (Subsurface-Konzentration) lokal höhere Wasserstoffkonzentrationen vorliegen.

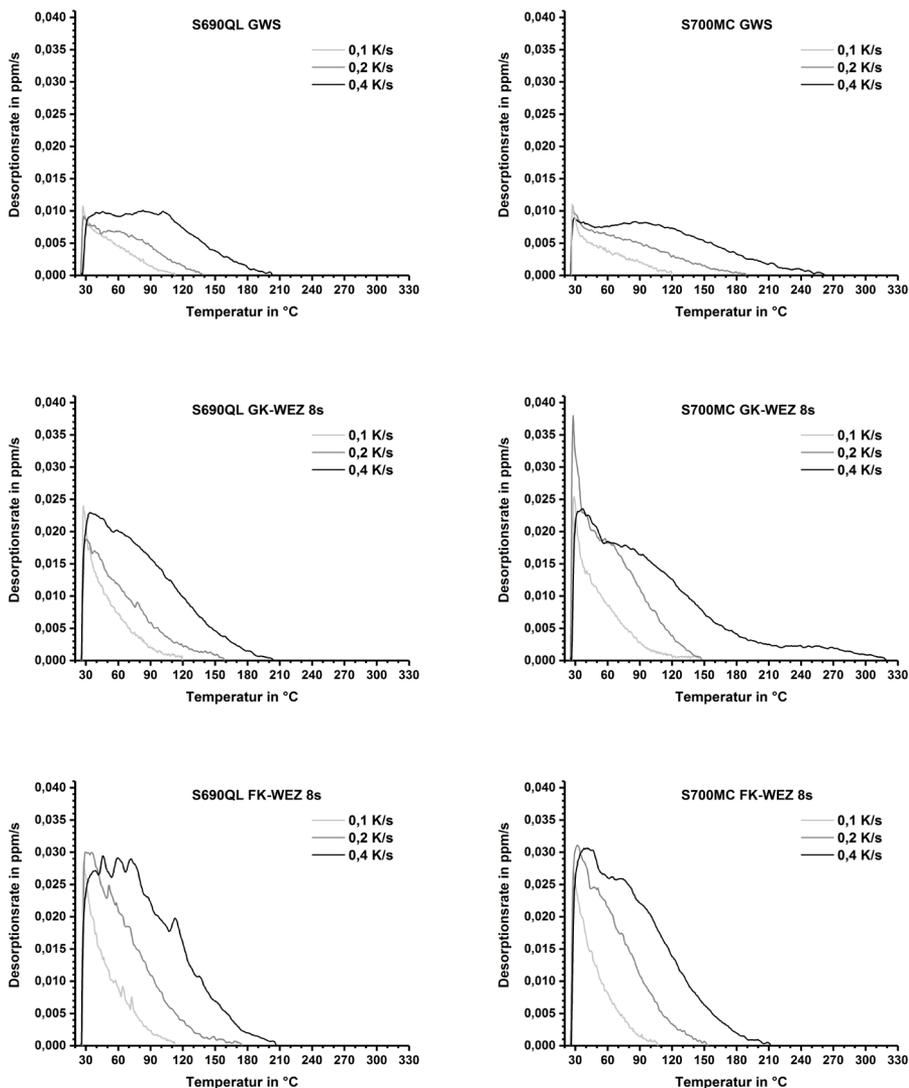


Abbildung 153: Desorptionsraten in Abhängigkeit der Temperatur für die GWS und WEZ des S690QL bzw. S700MC

Grundlegend spiegelt sich das höhere Lösungsvermögen der WEZ gegenüber den GWS in den höheren Desorptionsraten wider. Das Gesamtbild dieser kontinuierlichen Desorptionsspektren ist das Ergebnis von überlappender Wasserstoffeffusionspeaks aus den vorliegenden Trapps. Daher ist eine Dekonvolution (Peak-Entfaltung) des TDA-Spektrums zur Bestimmung der Aktivierungsenergien notwendig. Zur Analyse der einzelnen Wasserstoffeffusionspeaks wurde ein Gauß'scher-Peak-Fit gemäß Abbildung 49 bzw. Gl. 29 herangezogen. In der Abbildung 154 und Abbildung 155 sind die

entsprechenden analysierten Desorptionspektren dargestellt. Die Analysen in den GWS zeigen 4 Peaks bzw. 5 Peaks, siehe Abbildung 154.

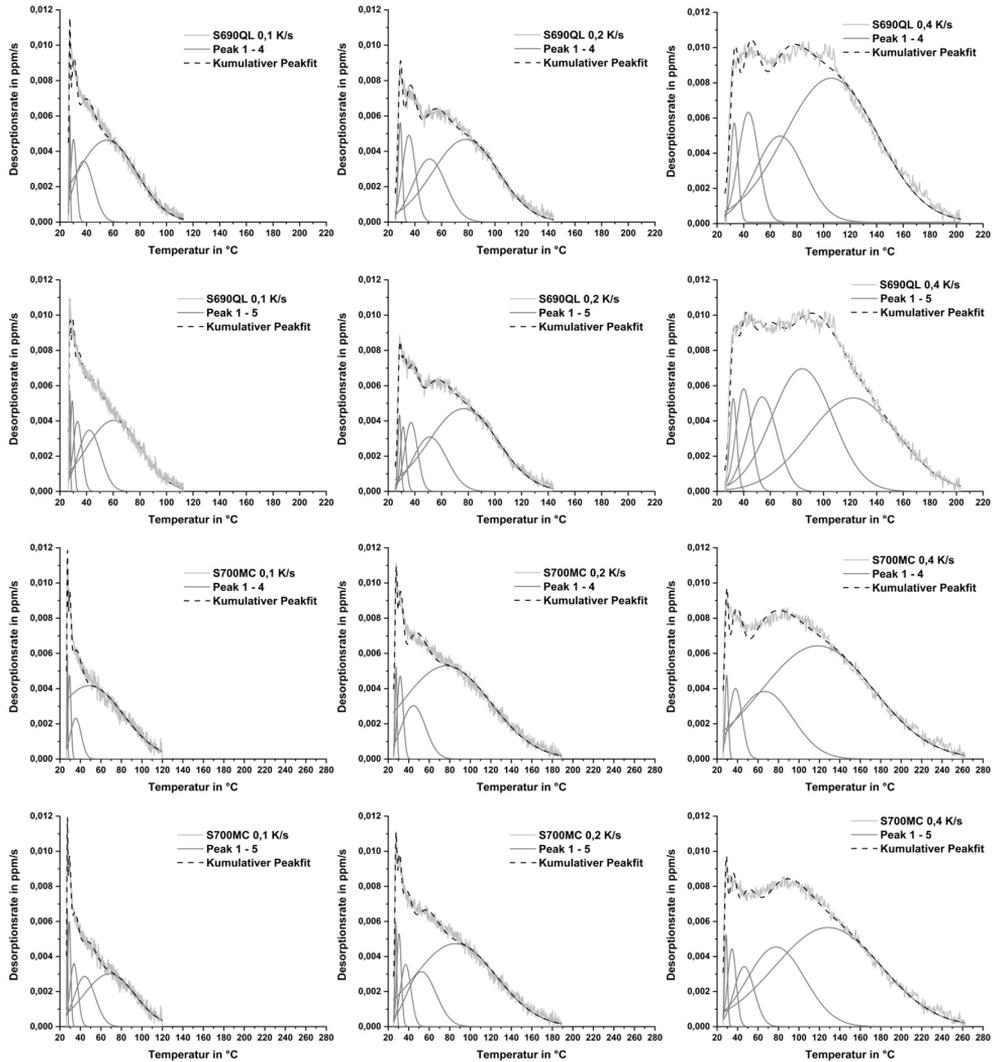


Abbildung 154: Peakanalyse GWS vom S690QL bzw. S700MC

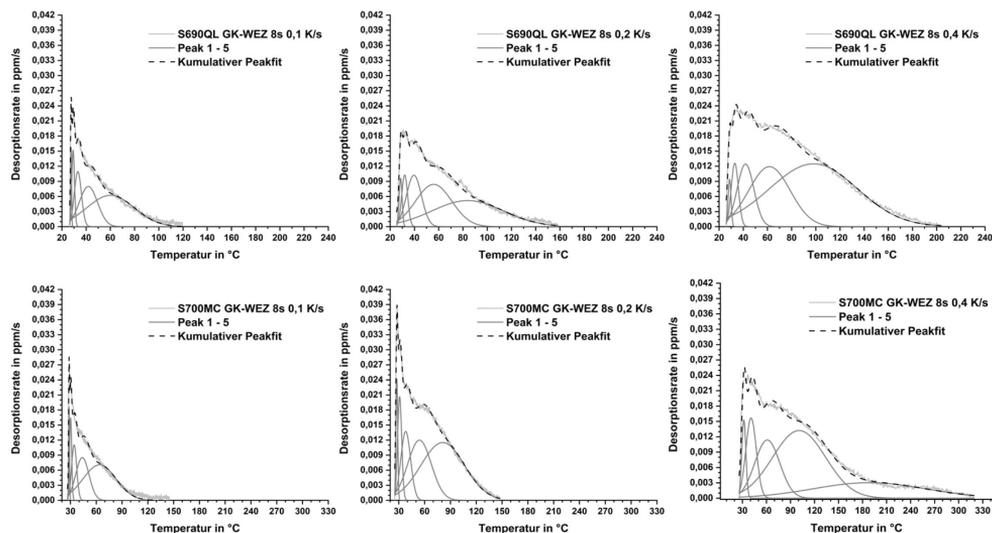


Abbildung 155: Peakanalyse GK-WEZ mit 8s Abkühlzeit vom S690QL bzw. S700MC

Jeder Gauß'sche Einzelpeaks repräsentiert ein Trap. Aus den Darstellungen geht die grundsätzliche Verschiebung der Desorptionsspitzen mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen hervor. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Ermittlung der Aktivierungsenergien über die Arrheniusdarstellung in den folgenden beiden Abschnitten. Die Qualität des Gauß'schen-Peak-Fit ist durch die kumulative Darstellung in den einzelnen Spektren abgetragen, siehe Abbildung 154 und Abbildung 155 (Kumulativer Peakfit). Die Zunahme der Peakanzahl von 4 auf 5 führt zu einer mathematischen Verbesserung der Modellqualität des Fits. Die Ergebnisse aus dieser Peakanalyse der Aktivierungsenergien und die der Literatur [236] belegen jedoch, dass eine Diskrepanz zwischen der mathematischen Auswertung der Desorptionsspektren und der Analyse auf Grundlage der Mikrostruktur vorliegen kann. Die mathematische Herangehensweise erfolgte entweder auf Basis eines lokalen Maximums oder mit Hilfe der 2. Ableitung. Die Methode nach der 2. Ableitung liefert eine deutlich höhere Auflösung der Desorptionsspektren. Daraus leiten sich eine Vielzahl von einzelnen Desorptionsspeaks ab.

Zusammenfassend zur Analyse der Desorptionsspektren und Bestimmung der resultierenden Aktivierungsenergien sind grundlegende Randbedingungen, insbesondere die Verwendung bzw. Nichtverwendung realer Proben temperaturen, von hoher Bedeutung für die Qualität der Ergebnisse. Die Annahme einer identischen Temperatur zwischen dem Ofen und der Probe würde während der Analyse lokaler Desorptionsmaxima die Peak-Temperaturen verfälschen und letztendlich das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression verschlechtern. Die Auswirkung wäre eine Bestimmung verschobener Aktivierungsenergien. Zusammenfassend ist eine Angabe zur Temperatur, welche für die Analyse der Aktivierungsenergie herangezogen wird, zwingend notwendig. Die Literatur ist dahingehend nicht konsistent.

5.5.3 Trappingcharakteristik GWS

Ausgehend von der Analyse der Desorptionsspektren im vorangegangenen Abschnitt lassen sich die Aktivierungsenergien über die Arrheniusbeziehung ableiten. Die Darstellung im Arrheniusdarstellung erfolgt durch den Zusammenhang von $\ln\left(\frac{T_p^2}{\Phi}\right)$ über $\left(\frac{1}{T_p}\right)$. Die sich ergebene funktionale Abhängigkeit zeigt die Abbildung 156.

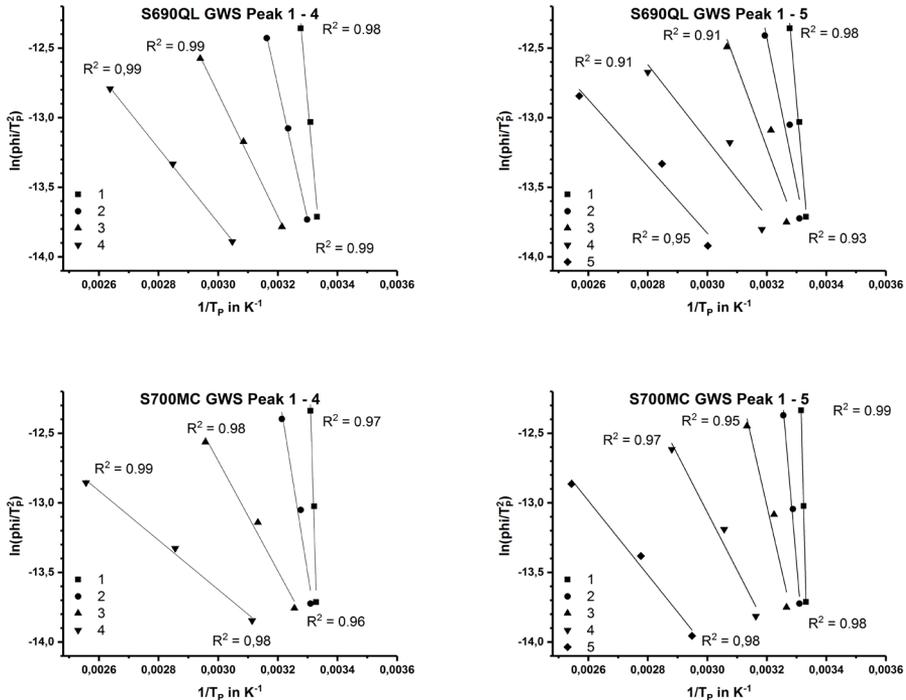


Abbildung 156: Arrheniusdarstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie GWS

Aus den Ergebnissen resultiert über die Arrheniusdarstellung ein linearer Zusammenhang zwischen den einzelnen lokalen Effusionspeaks. Mit Hilfe einer linearen Fitfunktion lässt sich aus dem Anstieg in Kombination mit der universellen Gaskonstante die Aktivierungsenergie bestimmen, siehe Gl. 30. Darüber hinaus bietet die Analyse der Einzelpeaks eine Aussage über die Verteilung des Wasserstoffs bezogen auf den aufgenommenen Gesamtwasserstoff. Die Ergebnisse zur Wasserstoffverteilung sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 zusammengefasst.

Der Effekt einer lokal höheren Wasserstoffkonzentrationen (Subsurface-Konzentration), siehe 5.5.2, zeigt sich an den hohen Aktivierungsenergien des ersten Peaks von 203,5 kJ/mol beim S690QL bzw. 593,5 kJ/mol S700MC. Diese Werte liegen nochmals höher im Vergleich zu Untersuchungen an reinem Eisen [287], worin zur Aktivierung des Wasserstoffs an der Oberfläche eine Energie von 133,8 kJ/mol benötigt wird.

Die Aktivierungsenergien 20,0 kJ/mol bzw. 22,7 kJ/mol im S690QL-GWS (Tabelle 21) ist den Versetzungen zuzuordnen und bestätigt die Resultate in [138] bzw. [236]. Die Untersuchungen zur

Mikrostruktur in 5.1.2 belegen die hohe Versetzungsdichte im S690QL. Aus der prozentualen Verteilung der Wasserstoffkonzentration (P4 & P5) in Tabelle 21 von circa 81 % leitet sich eine hohe Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und den Versetzungen ab. Die Aktivierungsenergie von 48,2 kJ/mol bestätigt den Zusammenhang mit kohärenten Hohlräumen, TiC oder TiN in [236]. Darüber hinaus steht in Übereinstimmung mit [286] die Aktivierungsenergie im Zusammenhang mit einem Trapping an VC.

Tabelle 21: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S690QL-GWS

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %										HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P5		
0,1 K/s	2,1	7,5	18,7	71,7	2,1	5,3	10,1	22,1	60,4	3,24	
0,2 K/s	4,4	12,5	22,8	60,3	2,6	4,2	10,0	20,3	62,9	2,36	
0,4 K/s	3,8	11,0	20,6	64,6	3,1	7,5	13,5	35,8	40,1	2,76	
MW	3,4	10,3	20,7	65,5	2,6	5,7	11,2	26,1	54,5	2,79	
	±1,2	±2,6	±2,1	±5,8	±0,5	±1,7	± 2,0	±8,5	±12,5	±0,44	
E _A in kJ/mol	203,5	79,7	36,6	22,2	203,5	88,0	48,2	22,7	20,0		

Die Analyse des 3. Peak (5 Peak-Analyse) mit 88,0 kJ/mol steht im Zusammenhang mit Zementit (Phasengrenze) und bestätigt die Untersuchungen in [138]. Aus dem Vergleich der beiden Varianten 4 Peak- bzw. 5 Peak-Analyse und den Untersuchungen in [236] ist ersichtlich, dass ein Informationszuwachs aus zusätzlichen Peaks gewonnen werden kann.

Im S700MC leitet sich aus der Peakanalyse in Tabelle 22 eine starke Interaktion des Wasserstoffs mit dem Gefüge bei einer Aktivierungsenergie von 22,2 kJ/mol ab. Die Analyse ergibt einen prozentualen Wert von über 62 % des Gesamtwasserstoffs. Übereinstimmend mit Untersuchungen aus der Literatur [236] resultiert diese Aktivierungsenergie aus einer starken Interaktion mit den Korngrenzen im GWS des S700MC. Im Vergleich zum S690QL trappet der S700MC mehr Wasserstoff im Übergangsbereich oberhalb von 30 kJ/mol, siehe Tabelle 22.

Tabelle 22: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S700MC-GWS

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %										HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P5		
0,1 K/s	2,1	5,5	9,6	82,8	2,3	6,8	11,1	22,7	57,1	3,07	
0,2 K/s	1,9	5,2	13,3	79,6	2,0	4,6	7,1	17,0	69,3	3,17	
0,4 K/s	1,6	5,3	21,0	72,1	1,5	3,8	7,1	26,3	61,3	2,92	
MW	1,9	5,3	14,6	78,2	1,9	5,1	8,4	22,0	62,6	3,05	
	±0,3	±0,2	±5,8	±5,5	±0,4	±1,6	± 2,3	±4,7	±6,2	±0,12	
E _A in kJ/mol	593,5	111,3	32,8	14,8	689,8	206,3	77,7	34,5	22,2		

Die Ergebnisse zur Trappingcharakteristik belegen zum einen die signifikante Wechselwirkung des Wasserstoffs mit den Korngrenzen des S700MC und zum anderen die Interaktion des Wasserstoffs mit den Versetzungen des S690QL. In diesem Zusammenhang bietet eine Festigkeitssteigerung bspw. durch Kornfeinung mit einem ausgewogenen Anteil an Versetzungen gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff einen Vorteil. Das höhere Schädigungspotential im S690QL könnte im Zusammenhang mit einer signifikanten Wechselwirkung zwischen dem aufgenommenen Wasserstoff und den Versetzungen stehen.

5.5.4 Trappingcharakteristik WEZ

In der Abbildung 157 sind die verschiedenen Arrheniusdarstellung der WEZ gegenübergestellt. Die Modellqualität mit einer 5-Peak-Analyse ist gut bis sehr gut (R^2 von 0,78-0,99). Aus der Tabelle 23 geht grundlegend hervor, dass die Aktivierungsenergien in der S690QL-GK-WEZ-8s zu höheren Werten verschoben sind. Diese Mikrostruktur zeigt zwei relevante Aktivierungsenergien (33,1 kJ/mol bzw. 52,2 kJ/mol) auf. Anhand dieser Ergebnisse und die der Literatur [202] ist das Trappingverhalten des Wasserstoffs den Versetzungen zuzuordnen.

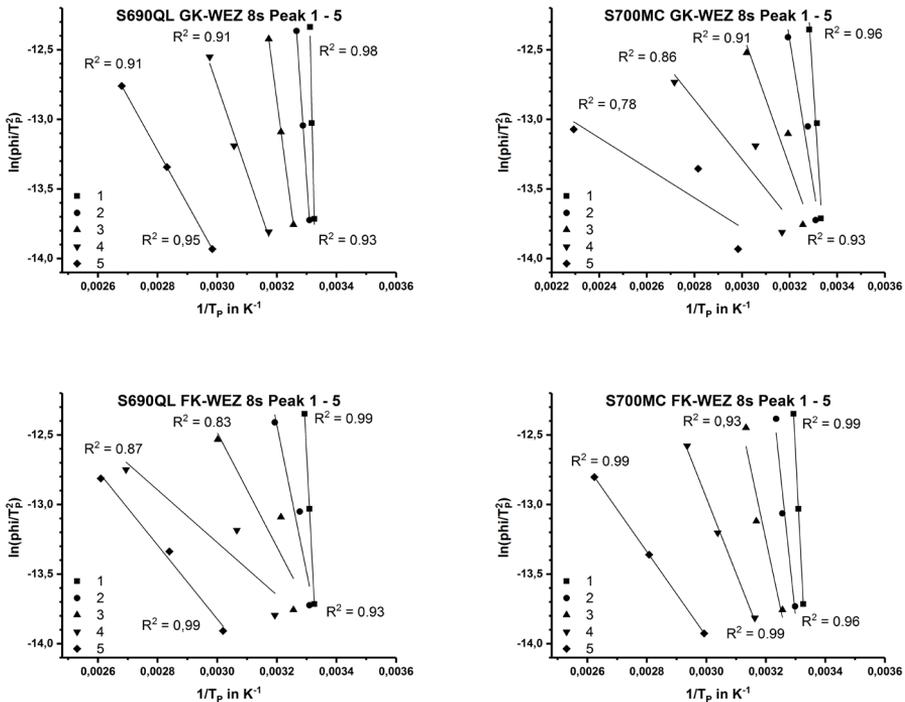


Abbildung 157: Arrheniusdarstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie WEZ

Die hohe Versetzungsdichte der abgeschreckten Mikrostruktur des S690QL-GK-WEZ-8s mit hoher Härte, siehe Abbildung 66, bestätigt diesen Zusammenhang. Gemäß der Analyse zur prozentualen Verteilung des Wasserstoffs sind circa 50 % des gesamten aufgenommenen Wasserstoffs an Versetzungen getrappt. Dies korreliert mit der starken Degradation der mechanischen Eigenschaften der GK-WEZ-8s des S690QL, siehe Kapitel 5.3.2. Die höheren prozentualen Anteile des Wasserstoffs sind zu größeren Aktivierungsenergien verschoben. Somit kann bestätigt werden, dass die GK-WEZ-8s zu verstärktem Trapping neigt. Auf Basis dieser Ergebnisse ist der größte Wasserstoffanteil reversibel getrappt und ist infolgedessen schädigend bzw. bestätigt die hohe Sensibilität gegenüber einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften in der Abbildung 134.

Tabelle 23: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S690QL-GK-WEZ-8s

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %					HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P5	
0,1 K/s	2,9	7,4	13,8	25,6	50,3	5,79
0,2 K/s	3,1	6,8	16,8	33,2	40,1	4,64
0,4 K/s	1,4	4,8	11	25,8	57	4,85
MW	2,5 ±0,9	6,3 ±1,4	13,9 ±2,9	28,2 ±4,3	49,1 ±8,5	5,09 ±0,61
E _A in kJ/mol	785,6	261,5	134,3	52,2	33,1	

Die GK-WEZ-8s des S700MC ist charakterisiert durch einen großen Anteil von Taps mit niedriger Aktivierungsenergie (17,8 kJ/mol und 8,9 kJ/mol). Die Veränderung der Trappingcharakteristik auf eine niedrigere Aktivierungsenergie steht im Zusammenhang mit der Verschiebung bzw. Aufhebung der Verfestigungsmechanismen im S700MC. Abgeleitet aus dem Kenntnisstand in 2.2 wird die Ausscheidungsverfestigung, hervorgerufen durch das thermomechanische Walzen, irreversibel durch einen Schweißprozess aufgehoben. In der Form ist kein Trapping an Ausscheidungen mehr möglich. Die Analyse belegt, dass über 70 % des Gesamtwasserstoffs mit relativ niedriger Aktivierungsenergie getrappt wird, siehe Tabelle 24.

Tabelle 24: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S700MC-GK-WEZ-8s

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %					HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P5	
0,1 K/s	3,7	7,9	12,5	24,9	50,9	6,51
0,2 K/s	4,1	8,2	12,8	26,9	48,0	7,5
0,4 K/s	4,0	10,7	18,4	45,3	21,5	5,95
MW	3,9 ±0,2	8,9 ±1,5	14,6 ±3,3	32,4 ±11,2	40,1 ±16,2	6,65 ±0,78
E _A in kJ/mol	221,1	88,0	40,2	17,8	8,9	

Die Aktivierungsenergie von 17,8 kJ/mol korreliert mit den Korngrenzen und deckt sich mit den Untersuchungen aus der Literatur [236] bzw. Tabelle 3. Aus dem Kapitel 5.3 geht hervor, dass die GK-WEZ-8s des S700MC einer starken Degradation der mechanischen Eigenschaften unterliegt. In diesem Zusammenhang steht in Übereinstimmung mit [236] die Aktivierungsenergie in Verbindung mit den Versetzungen. Aufgrund eines hohen Anteils von 40 % vom Gesamtwasserstoff lässt sich das höhere Schädigungspotential in der GK-WEZ-8s des S700MC im Zusammenspiel mit den Versetzungen gegenüber dem GWS ableiten. Potential des Trappens von Wasserstoff besteht im Bereich an Einschlüssen. Ein geringer prozentualer Anteil ist mit einer Aktivierungsenergie von 88,0 kJ/mol getrappt, siehe P2 in Tabelle 24. Aus der Abbildung 69 lässt sich erkennen, dass größere Ausscheidungen von MX-Verbindungen, bspw. TiN, in diesem Zusammenhang stehen, weil diese eine hohe Temperaturstabilität bis 1350 °C aufweisen.

Beide Werkstoffe weisen darüber hinaus zum einen die Aktivierungsenergie von 40,2 kJ/mol im S700MC-GK-WEZ-8s und zum anderen die Aktivierungsenergie von 34,12 kJ/mol im S690QL-FK-WEZ-8s auf. In Übereinstimmung mit der Literatur aus der Tabelle 3 kann von einer Wechselwirkung an Einschlüssen (Microvoids) ausgegangen werden. Der prozentuale Anteil des getrappten Wasserstoffs liegt vergleichsweise mit circa 15 % (Tabelle 24) bzw. 22 % (Tabelle 25) hoch. Die Schädigung des S700MC-GK-WEZ-8s kann zusammengefasst werden aus einer Wechselwirkung von MVC (Abbildung

113), einer Interaktion des Wasserstoffs an den Korngrenzen und einem Zusammenwirken mit den Versetzungen.

Das höhere Trappingpotential des Wasserstoffs an den Korngrenzen des S690QL-FK-WEZ-8s mit 22,06 kJ/mol (Tabelle 25) steht im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 5.4.2.2 ermittelten niedrigeren Diffusionskoeffizienten der FK-WEZ-8s gegenüber der GK-WEZ-8s, vgl. Abbildung 144. Die FK-WEZ-8s weist ebenfalls zum GWS (Abbildung 57) die Aktivierungsenergie von 88,01 kJ/mol hervorgerufen durch Zementit auf.

Tabelle 25: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S690QL-FK-WEZ-8s

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %					HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P5	
0,1 K/s	3,2	9,0	16,4	22,9	48,5	7,12
0,2 K/s	2,9	5,8	12,1	28,1	51,1	7,95
0,4 K/s	3,9	11,8	37,7	33,9	12,7	6,81
MW	3,3 ±0,5	8,9 ±3,0	22,1 ±13,7	28,3 ±5,5	37,4 ±21,5	7,29 ±0,59
E _A in kJ/mol	345,72	88,01	34,12	15,7	22,06	

Die FK-WEZ-8s des S700MC ist im Vergleich zur GK-WEZ-8s prinzipiell von einer Trappingcharakteristik mit höheren Aktivierungsenergien (25,3 kJ/mol, 45,05 kJ/mol und 83,43 kJ/mol) geprägt, siehe Tabelle 26. Aus den Untersuchungen von Hirth [138] und Pressoury [181], kann der Aktivierungsenergie von 25,3 kJ/mol eine Interaktion mit Titan zugewiesen werden. Die hohe Stabilität des Titans bzw. seine Verbindungen mit der niedrigeren Spitztemperatur in der FK-WEZ untermauern diesen Sachverhalt. Die Ergebnisse dieser Arbeit und die der Literatur in Tabelle 3 belegen eine Wechselwirkung der Aktivierungsenergie von 83,43 kJ/mol mit TiC. Die abgesenkte Spitztemperatur in der FK-WEZ und die Temperaturstabilität der TiC bis über 1000 °C belegen diesen Zusammenhang, siehe Abbildung 64. Die im Vergleich zur GK-WEZ-8s geringere Sensibilität der FK-WEZ-8s des S700MC hängt unmittelbar mit dem höheren Trappingvermögen zusammen, weil dementsprechend der schädigende diffusible Wasserstoffanteil im Gefüge abnimmt.

Tabelle 26: Aktivierungsenergien und Anteil desorbiertes Wasserstoff im S700MC-FK-WEZ-8s

Aufheizrate	Anteil desorbiertes Wasserstoff in %					HD in ppm
	P1	P2	P3	P4	P5	
0,1 K/s	3,5	9,1	18,5	27,6	41,3	6,67
0,2 K/s	4,9	12,3	18,7	30,0	34,1	8,08
0,4 K/s	2,2	5,4	12,6	27,3	52,6	6,61
MW	3,5 ±1,3	8,9 ±3,5	16,6 ±3,5	28,3 ±1,5	42,7 ±9,3	7,29 ±0,83
E _A in kJ/mol	345,72	168,19	83,43	45,05	25,30	

Die Ergebnisse der TDA und die Degradation der mechanischen Eigenschaften in 5.2 und 5.3 zeigen, dass das Wasserstofftrapping, bspw. an Versetzungen, im direkten Zusammenhang zur wasserstoffunterstützten Werkstoffschädigung steht. Die Bruchflächenanalyse zum Thema Microvoid-Coalescence im Abschnitt 5.2 und die Ergebnisse der TDA lassen Rückschlüsse auf ein Trappen von Wasserstoff in Microvoids bzw. an der Grenzfläche zu Einschlüssen zu. Die Ergebnisse

belegen in Übereinstimmung mit der Literatur [203], dass zum Aktivieren des Wasserstoffs an Mikrovoids (Mikroporen) von Einschlüssen eine Energie von 35 kJ/mol – 40 kJ/mol aufzubringen ist.

5.6 Konzept zur Bewertung der Sensibilität

Ein Untersuchungsschwerpunkt während der ganzheitlichen Betrachtung zur Degradation der mechanischen Eigenschaften in den GWS und Wärmeeinflusszonen war die Analyse des Werkstoffverhaltens im Zugversuch unter Einfluss von Wasserstoff. Das Ziel ist die Einordnung des Potentials zur Degradation der mechanisch technologischen Güterwerte durch Wasserstoff eines Werkstoffs. Die grundlegende Idee ist die Analyse des abstrahierten Werkstoffverhaltens im klassischen Zugversuch. Die modellhafte Annahme bzw. Analyse der Kurven erlaubt über mathematische Beziehungen spezielle Aussagen zum Werkstoffverhalten. Besonderes Augenmerk kommt dem Abschnitt des Verfestigens im Bereich der Gleichmaßdehnung zu. Die diskutierten Effekte in dieser Arbeit lassen verschiedene Rückschlüsse auf die Wechselwirkung des Metallgitters mit dem aufgenommenen atomaren Wasserstoff zu. Daraus leitet sich der Schwerpunkt auf die Analyse des Werkstoffverhaltens im Bereich des Fließens nach dem Erreichen der Streckgrenze ab. Dabei muss das wahre Werkstoffverhalten im Zugversuch über wahre Spannung und natürliche Dehnung abgebildet werden. Eine Basis bilden die mathematischen Beschreibungen des Fließverhaltens der Werkstoffe. Die real gemessene $\bar{\sigma}$ - ϵ -Kurve wird im Anschluss durch eine Formel angenähert bzw. approximiert.

Häufig in der Anwendung finden sich der Ramberg-Osgood-Ansatz (ROA) und der Hollomon-Ansatz [299]. Der Ansatz nach ROA verfolgt eine vollständige Beschreibung des Deformationsverhaltens metallischer Werkstoffe über ein Potenzgesetz bestehend aus drei Parametern. Das mathematische Materialgesetz lautet wie folgt [299]:

$$\epsilon = \frac{\bar{\sigma}}{E} + K \left(\frac{\bar{\sigma}}{E} \right)^n \quad \text{GL.35}$$

In diesem Zusammenhang ist $\bar{\sigma}$ die Spannung, E der E-Modul und, die Parameter K und n sind Konstanten, welche mit Hilfe von Zugversuchsdaten ermittelt werden. Nachteilig ist eine mögliche Überschätzung der Verformung bei Stählen mit hoher Duktilität.

Der Hollomon-Ansatz (HA) baut auf einer modifizierten Ludwik Gleichung auf, indem die Fließgrenze des Werkstoffes vernachlässigt wird.

$$\bar{\sigma} = K \epsilon^n \quad \text{GL.36}$$

Der Vorteil ist hierdurch, dass lediglich der plastische Anteil der Verformung nach Überschreiten der Fließgrenze des Werkstoffes beschrieben wird. Aus diesem Grund treten in dem HA nur die um den elastischen Anteil reduzierten Anteile wahre Spannung und wahre Dehnung auf.

Beide Ansätze werden maßgeblich anhand der beiden Konstanten K und n beschrieben. Dabei ist n der Verfestigungsexponent bzw. -koeffizient. Aus dem mathematischen Zusammenhang der beiden Gleichungen (GL.35, GL.36) entspricht n der Steigung einer Fließkurve. In der logarithmischen Auftragung der wahren Spannung-Dehnung-Kurve ist der Exponent durch eine lineare Regression bestimmbar. Der Parameter K gibt einen Hinweis auf das Ausmaß der Festigkeit des Werkstoffes und die Größe der Kräfte, welche zum Umformen erforderlich sind.

Untersuchungen in dieser Arbeit zur Analyse des Verfestigungsexponenten in den verschiedenen Proben mit und ohne Wasserstoff ergab keine signifikante Änderung. Daraus abgeleitet kann der Verfestigungsexponent nicht als ein Kennwert zur Einschätzung des Potentials der Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff herangezogen werden.

Die Auswertungen der Fließkurven gemäß dem Hollomon-Ansatz (GL.36) ergaben einen Zusammenhang zum werkstoffspezifischen Parameter K . Dieser Werkstoffparameter wird als Spannungskoeffizient bezeichnet [300]. Die Herangehensweise erfolgt zunächst über die Ermittlung des Verfestigungsexponenten aus den diversen Zugversuchen. Dazu werden die gemessene Spannung und Dehnung in wahre Spannung und Dehnung umgerechnet. Anschließend erfolgt die logarithmische Darstellung der wahren Spannung und Dehnung, woraus der Verfestigungsexponent berechnet werden kann. Über den Hollomon-Ansatz lässt sich der Werkstoffparameter K berechnen. Es ist vorstellbar, dass dieser Wert durch einen Vergleich mit anderen Werkstoffen einen Anhaltspunkt für das Potential einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff liefert. Ein höherer K -Wert würde eine stärkere Degradation durch Wasserstoff nach sich ziehen.

6 Schlussfolgerungen

Hohe Festigkeiten und eine ausreichende Zähigkeit heutiger höherfester FKB sind sowohl mit einem Vergütungsgefüge als auch mit einem thermomechanischen Behandlungszustand umsetzbar. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen eine unterschiedliche Interaktion zwischen der Mikrostruktur und dem aufgenommenen Wasserstoff in den beiden Lieferzuständen. Eine direkte Beeinflussung auf den Grad der Degradation der mechanisch-technologischen Eigenschaften ist bereits durch das Gefüge nach der Herstellung der Grundwerkstoffe umsetzbar. Maßgeblich sind die über den Herstellungsprozess eingebrachten Anteile der Verfestigungsmechanismen zur Einstellung des Eigenschaftsprofils. Die schweißtechnische Verarbeitung dieser Stähle bewirken verschiedene Gefügeveränderungen im Schweißnahtbereich. In Überlagerung mit Wasserstoff kann eine erhebliche Degradation der mechanischen Eigenschaften eintreten, wodurch das Schädigungspotential bereits während der schweißtechnischen Verarbeitung oder im späteren Betrieb deutlich ansteigt.

Grundwerkstoff

Im Vergütungsgefüge des GWS S690QL liegt eine bainitische/martensitische Gefügestruktur höherer Härte vor, siehe 5.1.1. Dieser Lieferzustand des vergüteten S690QL ist geprägt von einer hohen Versetzungsdichte überlagert mit einer Ausscheidungskinetik, hervorgerufen durch die angelassene Gefügestruktur, siehe 5.1.2. Der GWS S700MC erreicht ein adäquates Festigkeitslevel durch die verschiedenen Anteile der metallurgischen Verfestigungsmechanismen. Dieser Lieferzustand ist geprägt durch eine Walztechnologie, wodurch Ausscheidungen während der thermomechanischen Behandlung erzeugt werden, siehe 5.1.1 und 5.1.2.

- Die Kombination aus einem abgesenkten Kohlenstoffgehalt, Mikrolegierungselementen und einer thermomechanischen Behandlung mit beschleunigter Abkühlung beim thermomechanisch gewalzten S700MC erzielen eine Absenkung der Korngröße, Bildung feiner Ausscheidungen, einer mittleren Versetzungsdichte und einer Umwandlungshärtung im Gefüge. Demgegenüber liegt beim S690QL eine höhere Korngröße mit höherer Versetzungsdichte vor, siehe 5.1.
- Die Zusammenhänge zur Degradation der mechanischen Eigenschaften in 5.2.1 belegen dem GWS S700MC im Vergleich zum GWS S690QL eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Abnahme der mechanisch-technologischen Eigenschaften durch Wasserstoff.

Wärmeeinflusszone

In der WEZ steigt die Härte im vergüteten S690QL signifikant an. Der höhere Kohlenstoffgehalt begünstigt die Bildung einer stark martensitischen Gefügestruktur bei $t_{8/5}$ -Zeiten unterhalb von 10s, siehe Abbildung 66. Der thermomechanisch hergestellte S700MC neigt signifikant weniger zur Aufhärtung in der WEZ. Der abgesenkte Kohlenstoffgehalt reduziert erheblich die Ausprägung eines kohlenstoffreichen Martensits. Primär findet die Erstarrung des S700MC bei niedriger $t_{8/5}$ -Abkühlzeit bainitisch statt, siehe 5.1.3.3. Grundsätzlich nimmt mit steigender Spitztemperatur und/oder zunehmender Verweildauer das Kornwachstum in der WEZ zu, siehe 5.1.3.1. Diese Interaktion ist besonders stark im S690QL ausgeprägt und führt zu einem deutlichen Kornwachstum. Die gezielte Mikrolegierung des S700MC überlagert mit der thermomechanischen Behandlung erzeugt feine Ausscheidungen, wodurch dem Kornwachstum signifikant entgegengewirkt werden kann, vgl. Abbildung 63. Die MX-Phasen, bspw. Nitride auf Ti- bzw. Nb-Basis, sind bis zur Spitztemperatur in der GK-WEZ thermodynamisch sehr stabil bzw. gehen spät in Lösung, 5.1.3.2.

- Grundsätzlich hängt das Profil der mechanisch-technologischen Eigenschaften des S700MC vom Umformgrad, der Temperatur, der Austenitkorngröße und der Mikrolegierungsbestandteile ab.

Während des Schweißens ist eine notwendige Umformung und gezielte Steuerung der Austenitkorngröße durch die variierenden Spitzentemperaturen in der WEZ nicht umsetzbar. Mit steigender Temperatur in der WEZ nimmt die thermomechanisch eingestellte Verfestigung ab. Eine weitere Zunahme der Temperatur bis hin zur GK-WEZ führt zu Rekristallisationsprozessen und einer teilweisen oder kompletten Auflösung der Ausscheidungen in der Matrix. Die erneute gezielte Ausscheidung ist während der Abkühlung nicht umsetzbar.

- Ausgehend vom Gefüge der beiden GWS hängen die mechanischen Eigenschaften der WEZ signifikant von der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit ab, siehe 5.2.2.1. Diese Abkühlzeit ist somit der einzige Parameter bei gegebenen Randbedingungen (Schweißprozess und -zusatzwerkstoff) zur Erzielung bzw. Einstellung ausgewogener Festigkeiten während der schweißtechnischen Fertigung höherfester FKB. Dadurch tritt entweder eine Abnahme oder Zunahme der Festigkeit auf. Anzuführen ist die Aufhebung der Versetzungshärtung, Kornfeinung und teilweise auch die Ausscheidungsverfestigung. Die Folge ist, dass beim S700MC eine $t_{8/5}$ -Abkühlzeit von 15s zum Absinken sowohl in der Streckgrenze als auch in der Zugfestigkeit führt. Die Fähigkeit eines Härtegefüges durch das diffusionslose Umlappen des Gitters zu einem hohen martensitischen Anteil ist durch das Legierungskonzept, insbesondere aufgrund des abgesenkten Kohlenstoffgehalts, deutlich geringer ausgeprägt. Demgegenüber erzeugt der höhere Kohlenstoffanteil im S690QL mit abnehmender Abkühlzeit eine Zunahme des Härtegefüges mit hoher Festigkeit und abgesenkter Duktilität. In diesem Fall kommt die Umwandlungshärtung aufgrund des Legierungskonzeptes (Kohlenstoffanteil) des S690QL wesentlich stärker zum Tragen.
- Die Umverteilung der Phasen durch eine Abnahme der Ferrit- bzw. Bainitanteile hin zu härteren Phasen (martensitisch), welche durch hohe Abkühlgeschwindigkeiten während der schweißtechnischen Fertigung erzeugt werden, ist begleitet von einer starken Zunahme der Versetzungsdichte. Dadurch wird die Wirkung der Mechanismen zu signifikant niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen verschoben, 5.2.2. Eine marginale Verfestigung ist bezüglich der Streckgrenze in der WEZ detektierbar, siehe Abbildung 87. Die Reduzierung der Versetzungsdichte in einer Mikrostruktur senkt die Anfälligkeit gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff.
- Die Untersuchungen in der GK-WEZ bzw. FK-WEZ unter Verwendung der gleichen $t_{8/5}$ -Abkühlzeit (nahezu identisches Härteniveau bzw. ähnliche Phasenanteile) belegen die höhere Anfälligkeit in der GK-WEZ. Die Literatur bestätigt das unterschiedliche Potential einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff in Abhängigkeit der Korngröße [132-134, 136, 278]. Neben den metallurgischen Faktoren, bspw. den Phasenanteilen oder der Versetzungsdichte, ist das Potential einer Degradation der mechanisch-technologischen Güterwerte mit steigender Korngröße erhöht. Eine Verkleinerung der Korngröße senkt die Degradation der mechanischen Eigenschaften durch Wasserstoff.

Wahre Bruchdehnung

Eine Bewertung der Degradation der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration erlaubt die wahre Bruchdehnung, wobei die Haupteinflussfaktoren auf die wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung berücksichtigt werden. In der Abbildung 133 dargestellten Kurven bieten die Möglichkeit einer Abschätzung des Risikos.

- Die Ergebnisse belegen, dass durch eine Anpassung der $t_{8/5}$ -Abkühlzeit an den Lieferzustand vergütet (Q) bzw. thermomechanisch (M) die Beeinflussung einer anfälligeren Mikrostruktur in Bezug auf die Haupteinflussfaktoren (Abbildung 26) einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff positiv beeinflusst werden kann, Abbildung 133. Daraus abgeleitet sollte ein

Schwerpunkt während der schweißtechnischen Fertigung unterschiedlicher höherfester FKB (vergütet bzw. thermomechanisch) auf die gezielte Beeinflussung der Gefügestrukturen in der WEZ durch geeignete Schweißparameter liegen.

Diffusion

- Neben der geringeren maximalen Permeationsstromdichte bzw. dem Diffusionsfluss (Abbildung 135) geht außerdem aus den Untersuchungen hervor, dass der S700MC die größere Wasserstofflöslichkeit besitzt. In Übereinstimmung mit der Literatur [210] bedeutet dies, dass im S700MC eine höhere Anzahl an Traps bzw. Fehlstellen vorliegen, um die diffundierenden Wasserstoffatome zu trappen. Im Detail können das auch Kleinwinkelkorngrenzen und Restaustenit sein [210]. Die feinsten Ausscheidungen im Nanometerbereich des S700MC, welche durch die Mikrolegierung (Ti, Nb) in Kombination mit der thermomechanischen Behandlung erzeugt wurden, erhöhen deutlich die Anzahl der Traps mit stärkerer Bindungsenergie. Des Weiteren sind diese gleichmäßig in der Matrix verteilt. Grundsätzlich ist eine Aussage über die aufgenommene Wasserstoffkonzentration und die Sensibilität gegenüber einer Degradation der mechanischen Eigenschaften nicht direkt möglich. Vielmehr hängt dies davon ab, wo sich die Wasserstoffatome in der Mikrostruktur gelöst haben und ob diese Mikrostruktur bevorzugt, Risse auslöst oder nicht.
- In der Abbildung 136 ist der Unterschied im Anstieg der normierten Permeationstransienten erkennbar, worin der Anstieg des vergüteten S690QL niedriger ausfällt. Der niedrigere Anstieg des S690QL deutet auf eine große Anzahl von reversiblen Traps, welche für die Aufnahme des Wasserstoffs zum Erreichen einer konstanten Permeationstromdichte (Steady-State Bereich) mehr Zeit benötigen, damit alle Traps gefüllt sind. Es ist bekannt, dass Versetzungen einen reversiblen Fallencharakter besitzen. Im Vergleich sind Ausscheidungen bzw. Einschlüsse eher irreversibel geprägt [232]. Der Anstieg der normierten Permeationstransienten fällt beim S700MC im Vergleich zum S690QL größer aus.
- Der S690QL-GWS verfügt im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur bis 400 °C über einen höheren Diffusionskoeffizienten (Tabelle 17). Die Summe der diffusionshemmenden Effekte im Gefüge des S700MC wirken sich im Vergleich zum S690QL stärker aus.
- Die Diffusionskoeffizienten der GK- bzw. FK-WEZ verzeichnen oberhalb von 100 °C keine nennenswerten Unterschiede in der Wasserstoffdiffusion, Abbildung 144. Es sind lediglich noch leicht abgesenkte Diffusionskoeffizienten in der WEZ im Vergleich zum GWS abzulesen. Die Diffusionskoeffizienten der WEZ nähern sich dem Niveau des GWS an.
- In der WEZ liegen im Vergleich zu den GWS in beiden Güten niedrigere Diffusionskoeffizienten vor. Dieser Effekt wird durch diffusionshemmende Wirkung mit einer Zunahme vom getrappten Wasserstoff verstärkt.
- Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten ist nicht nur vom Werkstoff bzw. chemischen Zusammensetzung/Herstellung abhängig, sondern ist auch eine Funktion der experimentellen Versuchsparameter, bspw. Stromdichte oder Dicke, siehe Abbildung 140. Diese Umstände bedingen eine Vielzahl von experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten in der Literatur, wodurch Streubänder in der Darstellung der Diffusionskoeffizienten entstehen.
- Die Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten auf Grundlage der Effusionskurven sind für die qualitative Beschreibung der untersuchten Werkstoffe möglich. Die Optimierung des Aufheizvorgangs der Proben auf die gewünschte Analysentemperatur ist für eine gezielte Auswertung empfehlenswert, siehe 4.6.2. Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten liegen vergleichsweise dicht beieinander. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur über die Effusionskurve führt zu einer relativ starken Abweichung gegenüber

dem Permeationsversuch. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Messbereichs- bzw. Anwendungsgrenze erreicht ist. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur [125, 206]. Die Diffusionskoeffizienten auf Grundlage von Effusionsversuchen, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, liegen tendenziell höher. Es ist anzunehmen, dass eine Bestimmung der Aktivierungsenergien über die Arrheniusdarstellung auf Basis von Permeationsmessungen, bspw. bei höheren Temperaturen bis 75 °C, im Vergleich zu Effusionskurven zuverlässigere Werte liefert.

TDA

Die Kombination aus Trägergas-Heißextraktion und einem Massenspektrometer ermöglicht eine schnelle Erwärmung der Proben mit einer hohen Messgenauigkeit. In dieser Arbeit wurden Verbesserungen zur Temperaturüberwachung mit dem Ziel einer besseren Quantifizierung von Traps in verschiedenen mikrolegierten höherfesten Stählen aufgezeigt und erörtert.

- Die Genauigkeit der thermischen Desorptionsanalyse konnte signifikant verbessert werden. Die angepasste Methode berücksichtigt das thermische Aufheizverhalten unmittelbar nach dem Start des Aufheizvorgangs bis zur maximalen Temperatur. Die Annahme einer identischen Temperatur zwischen dem Ofen und der Probe führt während der Analyse lokaler Desorptionsmaxima zur Verfälschung der Peak-Temperaturen und letztendlich würde das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression verschlechtert werden. Die Bestimmung und Angabe der realen Probentemperatur, welche für die Analyse der Aktivierungsenergie herangezogen wird, ist zwingend notwendig.
- Für den S690QL-GWS lässt sich eine hohe Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und den Versetzungen schlussfolgern, siehe 5.5.3. Zusätzlich aus der prozentualen Verteilung der effundierten Wasserstoffkonzentration von circa 80 % leitet sich für den vergüteten S690QL eine hohe Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und den Versetzungen ab.
- Ein hoher Anteil des gesamten aufgenommenen Wasserstoffs ist in der WEZ des S690QL ist ebenfalls an Versetzungen getrappt. Die höheren prozentualen Anteile des Wasserstoffs sind zu größeren Aktivierungsenergien verschoben. Insbesondere die GK-WEZ-8s neigt zum verstärkten Trapping.
- Für den S700MC-GWS leitet sich eine starke Interaktion zwischen Wasserstoff und den Korngrenzen ab, siehe 5.5.3.
- Die Schädigung der WEZ des S700MC leitet sich aus einer Wechselwirkung von MVC, einer Interaktion des Wasserstoffs an den Korngrenzen und einem Zusammenwirken mit den Versetzungen ab, siehe 5.5.4.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Aspekte zu den Untersuchungen im Schweißarbeitsbereich von 8s bis 15s in dieser Arbeit stellen einen praxisnahen Bezug dar. Basierend auf den Anforderungen an die mechanisch-technologischen Gütewerte einer Schweißnaht, hergestellt aus einem thermomechanisch FKB mit signifikant abgesenkten Kohlenstoffgehalt, werden Schweißparameter empfohlen, welche eine niedrige resultierende $t_{8/5}$ -Zeit erzeugen. Auf Basis des vergüteten S690QL wird eine Anhebung der $t_{8/5}$ -Zeit vorgeschlagen. Grundsätzlich bei zunehmendem Einspanngrad, hervorgerufen durch eine Gesamtsteifigkeit der Konstruktion bzw. des Bauteils, wird auf Grundlage der hier vorgestellten Ergebnisse eine höhere $t_{8/5}$ -Zeit zur Beeinflussung der Mikrostruktur empfohlen. Daraus resultiert eine höhere Resistenz gegenüber einer Werkstoffschädigung durch Wasserstoff. Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten die Möglichkeit eines Transfers in bestehende Regelwerke, Merkblätter, Richtlinien und Normen, damit das Potential höherfester FKB aufgrund ihrer hohen Festigkeiten unter dem gegebenen Risiko eines Wasserstoffeintrags in die Schweißnaht, optimal genutzt werden kann.

In zukünftigen Arbeiten sollte schwerpunktmäßig auf eine Kombination von Prüfmethode mit metallurgischen Effekten durchgeführt werden, bspw. eine TDA an definiert verformten Gefügen (GWS und WEZ).

Literaturverzeichnis

- [1] VDEh *Stahlfibel*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2015.
- [2] Kömi, J. *High Strength Steels Fabrication and Future Possibilities*. University of Oulu, 2017.
- [3] Gerster, P. MAG-Schweißen hochfester Feinkornstähle im Fahrzeugkranbau. *DVS BERICHTE*, 209 (2000), 41-46.
- [4] Grill, R., Egger, R. and Mayrhofer, F. Herstellung und Verarbeitung moderner hochfester Grobbleche. *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, 155, 5 (2010), 207-212.
- [5] Bleck, W., Hummel, H., Kern, A. and Schriefer, U. Ermüdungsverhalten von Mobilkranbauteilen aus hochfesten Baustählen. *Stahlbau*, 73, 11 (2004), 901-907.
- [6] Cerjak, H.-H., Enzinger, N., Greiner, R. and Zenz, G. *High Strength Steels for Hydropower Plants Design Concepts-Pressure Conduits*. Verlag der Technischen Universität Graz, 2013.
- [7] Zimmer, P., Böllinghaus, T. and Kannengiesser, T. *Effects of Hydrogen on Weld Microstructure Mechanical Properties of High Strength Structural Steels S690Q and S1100QL*, IIW doc. II-A-141-04.
- [8] Wegmann, H. and Gerster, P. Schweißtechnische Verarbeitung und Anwendung hochfester Baustähle im Nutzfahrzeugbau. *DVS BERICHTE*, 225 (2003), 429-436.
- [9] *DIN EN 10149-3:2013-12: Warmgewalzte Flacherzeugnisse aus Stählen mit hoher Streckgrenze zum Kaltumformen - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für normalgeglühte oder normalisierend gewalzte Stähle; Dezember, 2013.*
- [10] *DIN EN 10025-6:2020-02: Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen - Teil 6: Technische Lieferbedingungen für Flacherzeugnisse aus Stählen mit höherer Streckgrenze im vergüteten Zustand; Februar, 2020.*
- [11] *DIN EN 10149-1:2013-12: Warmgewalzte Flacherzeugnisse aus Stählen mit hoher Streckgrenze zum Kaltumformen - Teil 1: Allgemeine technische Lieferbedingungen; Dezember, 2013.*
- [12] Pandit, A., Murugaiyan, A., Podder, A. S., Haldar, A., Bhattacharjee, D., Chandra, S. and Ray, R. Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb-V and Ti-V microalloyed steels. *Scripta materialia*, 53, 11 (2005), 1309-1314.
- [13] Soto, R., Saikaly, W., Bano, X., Issartel, C., Rigaut, G. and Charai, A. Statistical and theoretical analysis of precipitates in dual-phase steels microalloyed with titanium and their effect on mechanical properties. *Acta materialia*, 47, 12 (1999), 3475-3481.
- [14] Baker, T. Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels. *Materials Science and Technology*, 25, 9 (2009), 1083-1107.
- [15] Suzuki, S., Weatherly, G. and Houghton, D. The response of carbo-nitride particles in hsla steels to weld thermal cycles. *Acta Metallurgica*, 35, 2 (1987), 341-352.
- [16] Le Bon, A., Rofes-Vernis, J. and Rossard, C. Recrystallization and precipitation during hot working of a Nb-bearing HSLA steel. *Metal Science*, 9, 1 (1975), 36-40.
- [17] Peñalba, F., Zapiráin, F., Carsí, M., García, C. and de Andrés, M. *Influence of Thermomechanical Parameters on the Grain Size of Microalloyed Steels with Vanadium and Titanium during Forging*. Trans Tech Publ, City, 1992.
- [18] Mao, X., Huo, X., Sun, X. and Chai, Y. Strengthening mechanisms of a new 700 MPa hot rolled Ti-microalloyed steel produced by compact strip production. *Journal of Materials Processing Technology*, 210, 12 (2010), 1660-1666.
- [19] Meyer, L. *Möglichkeiten zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften von Warmband und Kaltband aus Stahl durch Optimierung der Herstellungsbedingungen*. Stahl und Eisen, 1987.

- [20] Li, X., Li, F., Cui, Y., Xiao, B. and Wang, X. The effect of manganese content on mechanical properties of high titanium microalloyed steels. *Materials Science and Engineering: A*, 677 (2016), 340-348.
- [21] Mandal, G., Ghosh, S., Chakrabarti, D. and Chatterjee, S. Effects of thermo-mechanical process parameters on microstructure and crystallographic texture of high Ni–Mo ultrahigh strength steel. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 7, 2 (2018), 222-238.
- [22] Xu, G., Gan, X., Ma, G., Luo, F. and Zou, H. The development of Ti-alloyed high strength microalloy steel. *Materials & Design*, 31, 6 (2010), 2891-2896.
- [23] Gladman, T. *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*. Institute of Materials, London, 1997.
- [24] Hansen, S., Vander Sande, J. and Cohen, M. Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 11A, 3 (1980), 387-402.
- [25] Cuddy, L. *The effect of microalloy concentration on the recrystallization of austenite during hot deformation; Plastic Deformation of Metals*. The Metallurgical Society/AIME, City, 1975.
- [26] Lee, K. J., Lee, J. K., Kang, K. B. and Kwon, O. Mathematical modelling of transformation in Nb microalloyed steels. *ISIJ international*, 32, 3 (1992), 326-334.
- [27] Watanabe, Y., Shimomura, S.-i., Funato, K., Nishioka, K., Yoshie, A. and Fujioka, M. Integrated model for microstructural evolution and properties of steel plates manufactured in production line. *ISIJ international*, 32, 3 (1992), 405-413.
- [28] Adamczyk, J. Development of the microalloyed constructional steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 14, 1-2 (2006), 9-20.
- [29] Hui, W., Zhang, Y., Shao, C., Chen, S., Zhao, X. and Dong, H. Effect of cooling rate and vanadium content on the microstructure and hardness of medium carbon forging steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 32, 6 (2016), 545-551.
- [30] Zhang, J., Wang, F.-m. and Li, C.-r. Kinetics and formation mechanisms of intragranular ferrite in VN microalloyed 600 MPa high strength rebar steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 23, 4 (2016), 417-424.
- [31] Ishikawa, F., Takahashi, T. and Ochi, T. Intragranular ferrite nucleation in medium-carbon vanadium steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25, 5 (1994), 929-936.
- [32] Medina, S. F., Gómez, M. and Rancel, L. Grain refinement by intragranular nucleation of ferrite in a high nitrogen content vanadium microalloyed steel. *Scripta Materialia*, 58, 12 (2008), 1110-1113.
- [33] Bepari, M. M. A. Structure of continuously cooled low-carbon vanadium steels. *Metallurgical Transactions A*, 21A, 11 (1990), 2839-2855.
- [34] Gündüz, S. and Cochrane, R. Influence of cooling rate and tempering on precipitation and hardness of vanadium microalloyed steel. *Materials & design*, 26, 6 (2005), 486-492.
- [35] Lagneborg, R., Siwecki, T., Zajac, S. and Hutchinson, B. The role of vanadium in microalloyed steels. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 28, 5 (1999), 186-241.
- [36] Egger, R. Herstellung und Eigenschaften von hochfesten, vergüteten Grobblechen. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 157, 8 (2012), 332-339.
- [37] Jiang, B., Wu, M., Zhang, M., Zhao, F., Zhao, Z. and Liu, Y. Microstructural characterization, strengthening and toughening mechanisms of a quenched and tempered steel: Effect of heat treatment parameters. *Materials Science and Engineering: A*, 707 (2017), 306-314.
- [38] Gáspár, M. and Balogh, A. GMAW experiments for advanced (Q+ T) high strength steels. *Production Processes and Systems*, 6, 1 (2013), 9-24.

- [39] Lee, W.-S. and Su, T.-T. Mechanical properties and microstructural features of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions. *Journal of materials processing technology*, 87, 1-3 (1999), 198-206.
- [40] Karavaeva, M., Nikitina, M., Ganeev, A. and Islamgaliev, R. *High-strength state of ultrafine-grained martensitic steel produced by high pressure torsion*. IOP Publishing, City, 2017.
- [41] Syarif, J., Nakashima, K., Tsuchiyama, T. and Takaki, S. Effect of solute copper on yield strength in dislocation-strengthened steels. *ISIJ international*, 47, 2 (2007), 340-345.
- [42] Takebayashi, S., Kunieda, T., Yoshinaga, N., Ushioda, K. and Ogata, S. Comparison of the dislocation density in martensitic steels evaluated by some X-ray diffraction methods. *ISIJ international*, 50, 6 (2010), 875-882.
- [43] Morito, S., Nishikawa, J. and Maki, T. Dislocation density within lath martensite in Fe-C and Fe-Ni alloys. *ISIJ international*, 43, 9 (2003), 1475-1477.
- [44] Kehoe, M. and Kelly, P. The role of carbon in the strength of ferrous martensite. *Scripta Metallurgica*, 4, 6 (1970), 473-476.
- [45] Guo, B., Fan, L., Wang, Q., Fu, Z., Wang, Q. and Zhang, F. Effect of finish rolling temperature on the microstructure and tensile properties of Nb-Ti microalloyed X90 pipeline steel. *Metals*, 6, 12 (2016), 323.
- [46] Bürgel, R. *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik: Werkstoffe sicher beurteilen und richtig einsetzen*. Springer-Verlag, 2012.
- [47] Ma, Q., Huang, L., Di, G., Wang, Y., Yang, Y. and Ma, C. Effect of microalloying elements on microstructure and properties of quenched and tempered constructional steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 242 (09/01 2017), 012036.
- [48] Easterling, K. *Introduction to the physical metallurgy of welding*. Elsevier, 2013.
- [49] Dhua, S., Ray, A. and Sarma, D. Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels. *Materials Science and Engineering: A*, 318, 1-2 (2001), 197-210.
- [50] Spindler, H., Klein, M., Rauch, R., Pichler, A. and Stiaszny, P. *High strength and ultra high strength hot rolled steel grades - products for advanced applications*. voestalpine Stahl GmbH, Austria.
- [51] Sung, H. K., Lee, D. H., Shin, S. Y., Lee, S., Yoo, J. Y. and Hwang, B. Effect of finish cooling temperature on microstructure and mechanical properties of high-strength bainitic steels containing Cr, Mo, and B. *Materials Science and Engineering: A*, 624 (2015), 14-22.
- [52] Kim, Y. W., Song, S. W., Seo, S. J., Hong, S.-G. and Lee, C. S. Development of Ti and Mo microalloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule. *Materials Science and Engineering: A*, 565 (2013), 430-438.
- [53] Hosseini, S. M. K., Zaeri-Hanzaki, A. and Yue, S. Effect of austenite deformation in non-recrystallization region on microstructure development in low-silicon content TRIP-assisted steels. *Materials Science and Engineering: A*, 618 (2014), 63-70.
- [54] Lanzagorta, J., Jorge-Badiola, D. and Gutiérrez, I. Effect of the strain reversal on austenite-ferrite phase transformation in a Nb-microalloyed steel. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 4-5 (2010), 934-940.
- [55] Fletcher, F. *Meta-analysis of Tnr measurements: Determining new empirical models based on composition and strain*. City, 2008.
- [56] Kong, X., Lan, L., Hu, Z., Li, B. and Sui, T. Optimization of mechanical properties of high strength bainitic steel using thermo-mechanical control and accelerated cooling process. *Journal of Materials Processing Technology*, 217 (2015), 202-210.

- [57] Kim, Y. W., Kim, J. H., Hong, S.-G. and Lee, C. S. Effects of rolling temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti–Mo microalloyed hot-rolled high strength steel. *Materials Science and Engineering: A*, 605 (2014), 244-252.
- [58] Hillenbrand, H.-G., Gras, M. and Kalwa, C. Development and production of high strength pipeline steels. *Niobium Science & Technology. TMS* (2001), 543-569.
- [59] Liang, X. J., Hua, M. J. and DeArdo, A. J. *The mechanism of martensite-austenite microconstituents formation during thermomechanical controlling processing in low carbon bainitic steel*. Trans Tech Publ, City, 2014.
- [60] Zhang, J., Li, C.-S., Li, B.-Z., Li, Z.-X. and Wang, Q.-W. Effect of Final Cooling Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of a Cr-Ni-Mo-V Bainite Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, 9 (2018), 4749-4759.
- [61] Klein, M., Spindler, H., Luger, A., Rauch, R., Stiaszny, P. and Eigelsberger, M. *Thermomechanically hot rolled high and ultra high strength steel grades-processing, properties and application*. Trans Tech Publ, City, 2005.
- [62] Funakawa, Y., Shiozaki, T., Tomita, K., Yamamoto, T. and Maeda, E. Development of high strength hot-rolled sheet steel consisting of ferrite and nanometer-sized carbides. *ISIJ international*, 44, 11 (2004), 1945-1951.
- [63] Yamasaki, S. and Bhadeshia, H. Modelling and characterisation of V₄C₃ precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-CV martensitic steel. *Materials science and technology*, 19, 10 (2003), 1335-1343.
- [64] *DIN EN ISO 4063:2011-03: Schweißen und verwandte Prozesse - Liste der Prozesse und Ordnungsnummern; März, 2011.*
- [65] Dilthey, U. *Schweißtechnische Fertigungsverfahren 2: Verhalten der Werkstoffe beim Schweißen*. Springer-Verlag, 2006.
- [66] Schulze, G. Metallurgical aspects of welding. Ferrous and nonferrous materials. 4. new rev. ed.; Die Metallurgie des Schweißens. Eisenwerkstoffe-nichteisenmetallische Werkstoffe (2010).
- [67] Layus, P., Kah, P., Khlusova, E. and Orlov, V. Study of the sensitivity of high-strength cold-resistant shipbuilding steels to thermal cycle of arc welding. *International journal of mechanical and materials engineering*, 13, 1 (2018), 1-9.
- [68] Yue, X., Lippold, J., Alexandrov, B. and Babu, S. Continuous cooling transformation behavior in the CGHAZ of naval steels. *Welding journal*, 91, 3 (2012).
- [69] Cochrane, R. *HAZ microstructure and properties of pipeline steels*. City, 2011.
- [70] Mitchell, P., Hart, P. and Morrison, W. *The effect of microalloying on HAZ toughness*. City, 1995.
- [71] Moon, J., Lee, J. and Lee, C. Prediction for the austenite grain size in the presence of growing particles in the weld HAZ of Ti-microalloyed steel. *Materials Science and Engineering: A*, 459, 1-2 (2007), 40-46.
- [72] Cuddy, L. and Raley, J. Austenite grain coarsening in microalloyed steels. *Metallurgical Transactions A*, 14, 10 (1983), 1989-1995.
- [73] Pirinen, M. The effects of welding heat input on the usability of high strength steels in welded structures (2013).
- [74] Górká, J. *Study of structural changes in S700MC steel thermomechanically treated under the influence of simulated welding thermal cycles*. City, 2015.
- [75] Schröpfer, D. *Adaptierte Wärmeführung zur Optimierung schweißbedingter Beanspruchungen und Eigenschaften höherfester Verbindungen* (2017).
- [76] Rothleutner, L., Van Tyne, C. and Goldstein, R. Influence of Vanadium Microalloying on the Microstructure of Induction Hardened 1045 Steel Shafts (

- [77] Zhang, L. and Kannengiesser, T. Austenite grain growth and microstructure control in simulated heat affected zones of microalloyed HSLA steel. *Materials Science and Engineering: A*, 613 (2014), 326-335.
- [78] Medina, S. F., Chapa, M., Valles, P., Quispe, A. and Vega, M. I. Influence of Ti and N contents on austenite grain control and precipitate size in structural steels. *ISIJ international*, 39, 9 (1999), 930-936.
- [79] Górká, J. *Changes in the structure and properties of the steel S700MC by heat treatment*. Trans Tech Publ, City, 2014.
- [80] Górká, J. *Effect of heat treatment on the properties of thermomechanically treated steel*. City, 2013.
- [81] Górká, J. Microstructure and properties of the high-temperature (HAZ) of thermo-mechanically treated S700MC high-yield-strength steel. *Materiali in tehnologije*, 50, 4 (2016), 617-621.
- [82] *SEW 088: Schweißgeeignete Feinkornbaustähle; Richtlinien für die Verarbeitung, besonders für das Schmelzschweißen; Zusätzlich Beiblatt 1 und 2; Stahl-Eisen-Werkstoffblätter (SEW) des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; Düsseldorf; Verlag Stahleisen; Oktober, 1983.*
- [83] *DVS-Merkblatt 0916: Metall-Schutzgasschweißen von Feinkornbaustählen; 2012.*
- [84] *DIN EN 1011-2: Schweißen - Empfehlungen zum Schweißen metallischer Werkstoffe - Teil 2: Lichtbogenschweißen von ferritischen Stählen; Mai, 2001.*
- [85] Graville, B. Proceedings Welding of HSLA (microalloyed) structural steels (Rome). *ASM, Metals Park, OH* (1978), 85-101.
- [86] Garcia, C. and DeArdo, A. *Ultra-Low Carbon Bainitic Steels for Heavy Plate Applications*. DAVID TAYLOR RESEARCH CENTER BETHESDA MD SHIP MATERIALS ENGINEERING DEPT, 1990.
- [87] Balogh, A., Török, I., Gáspár, M. and Juhász, D. Present state and future of advanced high strength steels. *Production Processes and Systems*, 5, 1 (2012), 79-90.
- [88] Zimmer, P. Zur Bewertung der Kaltrissicherheit von Schweißverbindungen aus hochfesten Feinkornbaustählen (2007).
- [89] Enterlein, G., Kesten, M., Schlegel, D. and Windgassen, K. Verhalten von Druckgasflaschen unter Wasserstoff bei schwellender Beanspruchung mit geringen Frequenzen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 13, 8 (1982), 290-297.
- [90] Möser, M. *Schäden am Rohrbogen einer Äthylenanlage; VDI Berichte Br. 902; 1991, 281-304*. VDI-Bericht, City, 1991.
- [91] Riesinger, R. Instandsetzung der Druckrohrleitung des Kraftwerks Cleuson-Dixence, Schweiz—Eine Herausforderung an den Stahlbau. *Stahlbau*, 80, 5 (2011), 337-341.
- [92] Wendler-Kalsch, E. *Grundlagen und Mechanismen der H-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe*. Kuron, I., City, 1986.
- [93] Zapffe, C. and Sims, C. *Hydrogen embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel*. 1941.
- [94] Uhlemann, M. *Wasserstofftransport und Bindungszustände von Wasserstoff in kubisch-flächenzentrierten Stählen und Nickel-Basislegierungen*. 1999.
- [95] Birnbaum, H. K. *Hydrogen Related Second Phase Embrittlement of Solids*. ASM International, City, 1995.
- [96] Böllinghaus, T. *Wasserstoffunterstützte Schäden in metallischen Strukturwerkstoffen*. na, 1999.
- [97] Ćwiek, J. Hydrogen delayed cracking of high-strength weldable steels. *Advances in Materials Science*, 5, 1(6) (2005), 5-13.
- [98] Petch, N. and Stables, P. Delayed fracture of metals under static load. *Nature*, 169, 4307 (1952), 842-843.

- [99] Rösler, J., Harders, H. and Böäkers, M. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2006.
- [100] Juilfs, G. G. *Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien* Technische Universität Hamburg-Harburg, Flensburg, 2000.
- [101] Pfeil, L. B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 112, 760 (1926), 182-195.
- [102] Troiano, A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals. *trans. ASM*, 52 (1960), 54-80.
- [103] Oriani, R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 76, 8 (1972), 848-857.
- [104] Oriani, R. Whitney award lecture—1987: hydrogen—the versatile embrittler. *Corrosion*, 43, 7 (1987), 390-397.
- [105] Oriani, R. A. *Hydrogen Embrittlement of Steels*. ASM International, City, 1995.
- [106] Lynch, S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion reviews*, 30, 3-4 (2012), 105-123.
- [107] Wada, M., Akaiwa, N. and Mori, T. Field evaporation of iron in neon and in hydrogen and its rate-controlling processes. *Philosophical Magazine A*, 55, 3 (1987), 389-403.
- [108] Nelson, H. G. *Hydrogen embrittlement*. Elsevier, City, 1983.
- [109] Singh, S. K. and Sasmal, B. Effect of hydrogen on toughening of a low alloy steel. *ISIJ international*, 44, 1 (2004), 203-208.
- [110] Murakami, Y., Kanazaki, T. and Mine, Y. Hydrogen effect against hydrogen embrittlement. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41A, 10 (2010), 2548-2562.
- [111] Cottrell, A. H. *Dislocations and plastic flow in crystals* (1953).
- [112] Johnson, D., Edwards, M. and Chard-Tuckey, P. Microstructural effects on the magnitude of Lüders strains in a low alloy steel. *Materials Science and Engineering: A*, 625 (2015), 36-45.
- [113] Sun, H., Yoshida, F., Ohmori, M. and Ma, X. Effect of strain rate on Lüders band propagating velocity and Lüders strain for annealed mild steel under uniaxial tension. *Materials Letters*, 57, 29 (2003), 4535-4539.
- [114] Hall, E. *Yield point phenomena in metals and alloys*. Springer Science & Business Media, 1970.
- [115] Johnston, W. G. and Gilman, J. J. Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals. *Journal of Applied Physics*, 30, 2 (1959), 129-144.
- [116] Hahn, G. T. A model for yielding with special reference to the yield-point phenomena of iron and related bcc metals. *Acta metallurgica*, 10, 8 (1962), 727-738.
- [117] Rhode, M., Steger, J., Steppan, E. and Kannengiesser, T. Effect of hydrogen on mechanical properties of heat affected zone of a reactor pressure vessel steel grade. *Welding in the World*, 60, 4 (2016), 623-638.
- [118] Rehr, J., Mraczek, K., Pichler, A. and Werner, E. Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high-and low strain rate tests. *Materials Science and Engineering: A*, 590 (2014), 360-367.
- [119] Rhode, M., Steger, J., Boellinghaus, T. and Kannengiesser, T. Hydrogen degradation effects on mechanical properties in T24 weld microstructures. *Welding in the World*, 60, 2 (2016), 201-216.
- [120] Depover, T., Escobar, D. P., Wallaert, E., Zermout, Z. and Verbeken, K. Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels. *International journal of hydrogen energy*, 39, 9 (2014), 4647-4656.

- [121] Sofronis, P. and Birnbaum, H. K. Mechanics of the hydrogen-dislocation-purity interactions—I. Increasing shear modulus. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43, 1 (1995), 49-90.
- [122] Sofronis, P. and McMeeking, R. M. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37, 3 (1989), 317-350.
- [123] Xu, Q. and Zhang, J. Novel Methods for Prevention of Hydrogen Embrittlement in Iron. *Scientific Reports*, 7, 1 (2017/12/05 2017), 16927.
- [124] Beachem, C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3, 2 (1972), 437-451.
- [125] Birnbaum, H. K. and Sofronis, P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering: A*, 176, 1-2 (1994), 191-202.
- [126] Shivanyuk, V., Gavriljuk, V. G. and Foct, J. *Mechanism of hydrogen embrittlement of austenitic steels*. Trans Tech Publ, City, 2007.
- [127] Todoshchenko, O. M. I., Yagodzinskyy, Y., Saukkonen, T. and Hänninen, H. Role of nonmetallic inclusions in hydrogen embrittlement of high-strength carbon steels with different microalloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 11 (2014), 4742-4747.
- [128] Fujita, S. and Murakami, Y. A new nonmetallic inclusion rating method by positive use of hydrogen embrittlement phenomenon. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44A, 1 (2013), 303-322.
- [129] Tiegel, M. C., Martin, M. L., Lehmborg, A. K., Deutges, M., Borchers, C. and Kirchheim, R. Crack and blister initiation and growth in purified iron due to hydrogen loading. *Acta Materialia*, 115 (2016), 24-34.
- [130] Huang, F., Li, X., Liu, J., Qu, Y., Jia, J. and Du, C. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. *Journal of Materials Science*, 46, 3 (2011), 715-722.
- [131] Kim, B., Lee, S., Kim, N. and Lee, D. Microstructure and local brittle zone phenomena in high-strength low-alloy steel welds. *Metallurgical Transactions A*, 22A, 1 (1991), 139-149.
- [132] Park, C., Kang, N. and Liu, S. Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W Grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing. *Corrosion Science*, 128 (2017), 33-41.
- [133] Fuchigami, H., Minami, H. and Nagumo, M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen-related failure. *Philosophical magazine letters*, 86, 1 (2006), 21-29.
- [134] Chen, S., Zhao, M. and Rong, L. Effect of grain size on the hydrogen embrittlement sensitivity of a precipitation strengthened Fe–Ni based alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 594 (2014), 98-102.
- [135] Hwang, C. and Bernstein, I. Dislocation transport of hydrogen in iron single crystals. *Acta Metallurgica*, 34, 6 (1986), 1001-1010.
- [136] Takasawa, K., Wada, Y., Ishigaki, R. and Kayano, R. Effects of grain size on hydrogen environment embrittlement of high strength low alloy steel in 45 MPa gaseous hydrogen. *Materials transactions*, 51, 2 (2010), 347-353.
- [137] Oriani, R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta metallurgica*, 18, 1 (1970), 147-157.
- [138] Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*, 11A, 6 (1980), 861-890.
- [139] Rhode, M. Hydrogen diffusion and effect on degradation in welded microstructures of creep-resistant low-alloyed steels (2016).
- [140] *SSAB Strenx Welding Brochure 2018*.

- [141] Voestalpine. *Alform Welding System; Informationsbroschüre*. Linz.
- [142] Schröter, F. and Willms, R. *Welding and fatigue in high performance steel*. City.
- [143] Steppan, E. *Numerische Analyse der Kaltrissbildung in Schweißverbindungen aus hochfestem Feinkornbaustahl S1100QL am Beispiel eines T-Stoßes*. Diplomarbeit, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2011.
- [144] Steppan, E., Mente, T. and Böllinghaus, T. Numerical investigations on cold cracking avoidance in fillet welds of high-strength steels. *Welding in the World*, 57, 3 (2013), 359-371.
- [145] Lachmann, C., Krull, P., Nitschke-Pagel, T. and Wohlfahrt, H. *Investigations on the Cold Crad Susceptibility of Welded S9600 and Ck45 due to Residual Stresses*. University Linköping, City, 1997.
- [146] Lachmann, C., Nitschke-Pagel, T. and Wohlfahrt, H. *Zum Einfluss von Eigenspannungen und Mikrostruktur auf die Kaltrissicherheit hochfester Stähle*. Deutscher Forschungsgemeinschaft, City, 1999.
- [147] Wongpanya, P. *Effects of Heat Treatment Procedures on the Cold Cracking Behaviour of High Strength Steel Welds*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität Hamburg, 2008.
- [148] Kyte, S. and Chew, B. Postweld Heat Treatment for Hydrogen Removal. *Welding Research Supplement*, 2, 2 (1979), 54s-58s.
- [149] Stenbacka, N. Calculation of soaking times for hydrogen removal in steel weldments. *Scandinavian journal of metallurgy*, 12 (1982), 40-42.
- [150] Mente, T. *Numerische Simulation der wasserstoffunterstützten Rissbildung in austenitisch-ferritischen Duplexstählen*. Dissertation, Universität Magdeburg, 2014.
- [151] Zakroczymski, T. Entry of hydrogen into iron alloys from the liquid phase. *Hydrogen Degradation in Ferrous Alloys*, 215 (1985).
- [152] Sieverts, A. Die aufnahme von gasen durch metalle. *Zeitschrift für Metallkunde*, 21 (1929), 37-46.
- [153] de Chialvo, M. G. and Chialvo, A. Hydrogen evolution reaction: analysis of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a generalized adsorption model. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372, 1-2 (1994), 209-223.
- [154] de Chialvo, M. G. and Chialvo, A. The Resolution of the Volmer-Heyrovsky-Tafel Mechanism with a Normal Distribution of the Standard Gibbs Energy of Adsorption. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 5, 3 (1994), 137-143.
- [155] Vetter, K. Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff. *Angewandte Chemie*, 73, 9 (1961), 277-290.
- [156] Devanathan, M. and Stachurski, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. *Journal of the electrochemical society*, 110, 8 (1967), 886-890.
- [157] Turnbull, A. and Hutchings, R. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 177, 1-2 (2004), 161-171.
- [158] Escobar, D. P., Miñambres, C., Duprez, L., Verbeke, K. and Verhaege, M. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging. *Corrosion Science*, 53, 10 (2011), 3166-3176.
- [159] Laureys, A., Van den Eeckhout, E., Petrov, R. and Verbeke, K. Effect of deformation and charging conditions on crack and blister formation during electrochemical hydrogen charging. *Acta Materialia*, 127 (2017), 192-202.
- [160] Fukai, Y. *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [161] Fujita, F. E. The Iron-Hydrogen Phase Diagram. *Noyes Publications, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (1985), 1-16.

- [162] Sánchez, J., Fullea, J., Andrade, C. and De Andres, P. Hydrogen in α -iron: Stress and diffusion. *Physical Review B*, 78, 1 (2008), 014113.
- [163] Michler, T. and Naumann, J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels. *International journal of hydrogen energy*, 35, 2 (2010), 821-832.
- [164] Oriani, R. The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals. *Fusion Technology*, 26, 4 (1994), 235-266.
- [165] Olden, V., Saai, A., Jemblie, L. and Johnsen, R. FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. *International journal of hydrogen energy*, 39, 2 (2014), 1156-1163.
- [166] Fujii, T., Hazama, T., Nakajima, H. and Horita, R. *A safety analysis on overlay disbonding of pressure vessels for hydrogen service*. City, 1982.
- [167] Schaupp, T. *IGF-Vorhaben Nr 18.596 BR; Ermittlung geeigneter Wärmeführungen zur Vermeidung wasserstoffunterstützter Kaltrisse beim Schweißen höherfester Feinkornbaustähle mit modifiziertem Sprühlichtbogen*.
- [168] Schaupp, T., Rhode, M., Yahyaoui, H. and Kannengiesser, T. Influence of heat control on hydrogen distribution in high-strength multi-layer welds with narrow groove. *Welding in the World*, 63, 3 (2019), 607-616.
- [169] Böllinghaus, T. *Zur Bestimmung risskritischer Schrumpfbegrenzungen und Wasserstoffverteilungen in Schweißverbindungen durch numerische Simulation*. na, 1995.
- [170] Carter, T. J. and Cornish, L. A. Hydrogen in metals. *Engineering Failure Analysis*, 8, 2 (2001/04/01/ 2001), 113-121.
- [171] Draugelates, U., Schram, A. and Kedenburg, C. Wasserstoffaufnahme im Tropfenstadium beim Metall-Schutzgasschweißen von niedriglegierten Feinkornbaustählen. *Schweißen+ Schneiden*, 9 (1997).
- [172] Fiedler, M., Schafzahl, D., Fischer, J., Posch, G. and Berger, W. *Gefahrenquelle „Wasserstoff“ bei der Schweißung von unlegierten Stählen – Teil 1: Einfluss der Schweißbedingungen und Elektrodenbehandlung auf den Wasserstoffeintrag ins Schweißgut bei Verwendung von Stabelektroden*. Schweiß- und Prüftechnik 08/07.
- [173] Kannengiesser, T. and Tiersch, N. Measurements of diffusible hydrogen contents at elevated temperatures using different hot extraction techniques—An international round robin test. *Welding in the World*, 54, 5 (2010), R115-R122.
- [174] Mehrer, H. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [175] Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, 2007.
- [176] Grabke, H. J. and Riecke, E. Absorption and diffusion of hydrogen in steels. *Materiali in tehnologije*, 34, 6 (2000), 331.
- [177] Wang, S.-H., Luu, W., Ho, K. and Wu, J. Hydrogen permeation in a submerged arc weldment of TMCP steel. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 2 (2003), 447-454.
- [178] McNabb, A. and Foster, P. A new analysis of diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 227, 3 (1963), 618-627.
- [179] McLellan, R. B. Trapping of hydrogen in iron. *Scripta Metallurgica*, 14 (1980), 513-514.
- [180] Lillard, R. and Forsyth, R. T. A thermal desorption spectroscopy study of hydrogen trapping in polycrystalline α -uranium. *Journal of Nuclear Materials*, 461 (2015), 341-349.
- [181] Pressouyre, G. A classification of hydrogen traps in steel. *Metallurgical Transactions A*, 10A, 10 (1979), 1571-1573.
- [182] Maroef, I., Olson, D., Eberhart, M. and Edwards, G. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal. *International Materials Reviews*, 47, 4 (2002), 191-223.

- [183] Kaur, I., Mishin, Y. and Gust, W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. John Wiley, 1995.
- [184] Oudriss, A., Creus, J., Bouhattate, J., Conforto, E., Berziou, C., Savall, C. and Feaugas, X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*, 60, 19 (2012), 6814-6828.
- [185] Yazdipour, N., Haq, A., Muzaka, K. and Pereloma, E. 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel. *Computational materials science*, 56 (2012), 49-57.
- [186] Dadfarnia, M., Sofronis, P. and Neeraj, T. Hydrogen interaction with multiple traps: can it be used to mitigate embrittlement? *International journal of hydrogen energy*, 36, 16 (2011), 10141-10148.
- [187] Yazdipour, N., Dunne, D. and Pereloma, E. V. Effect of grain size on the hydrogen diffusion process in steel using cellular automaton approach. *Materials Science Forum*, 706-709 (2012), 1568-1573.
- [188] Ichimura, M., Sasajima, Y. and Imabayashi, M. Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure aluminum. *Materials Transactions, JIM*, 32, 12 (1991), 1109-1114.
- [189] Wei, F. G. and Tsuzaki, K. Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe-0.2 C martensite. *Scripta materialia*, 52, 6 (2005), 467-472.
- [190] Woodtli, J. and Kieselbach, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Engineering failure analysis*, 7, 6 (2000), 427-450.
- [191] Böllinghaus, T., Hoffmeister, H. and Dangeleit, A. A scatterband for hydrogen diffusion coefficients in microalloyed and low carbon structural steels. *Welding in the World/Le Soudage dans le Monde*, 35, 2 (1995), 83-96.
- [192] Larcht'e, F. and Cahn, J. The effect of self-stress on diffusion in solids. *Acta Metallurgica*, 30, 10 (1982), 1835-1845.
- [193] Tien, J., Thompson, A. W., Bernstein, I. and Richards, R. J. Hydrogen transport by dislocations. *Metallurgical Transactions A*, 7, 6 (1976), 821-829.
- [194] Polanyi, M. and Wigner, E. Bildung und Zerfall von Molekülen. *Zeitschrift für Physik*, 33, 1 (1925/12/01 1925), 429-434.
- [195] Weingart, A. *Morphologie und Wachstum von dünnen Kupfer-und Goldfilmen auf einer Rhenium (0001)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
- [196] Bergers, K., Camisão de Souza, E., Thomas, I., Mabho, N. and Flock, J. Determination of hydrogen in steel by thermal desorption mass spectrometry. *steel research international*, 81, 7 (2010), 499-507.
- [197] Nagumo, M. *Fundamentals of hydrogen embrittlement*. Springer, 2016.
- [198] Sato, Y., Fujita, K., Suzuki, H., Takai, K., Hagihara, Y. and Ishikawa, N. Hydrogen desorption spectra from various trapping sites using thermal desorption spectrometry detected from low-temperature. *Current Advances in Materilas and Processes*, 22, 1 (2009).
- [199] Sato, Y. and Kyokai, N. T. Hydrogen Desorption Spectra using Thermal Desorption Spectrometer Detected from Low-Temperature. *Current Advances in Materials and Processes*, 21, 2 (2008).
- [200] Kesten, M. and Gräfen, H. Druckwasserstoffangriff auf unlegierte und niedriglegierte Stähle im Temperaturbereich unterhalb 200 °C. *Wasserstoff und Korrosion; Kuron, D. (ed.); Bonner Studien Reihe; Bonn* (1986), 125-154.
- [201] Gibala, R. and Kumnick, A. J. *Hydrogen Trapping in Iron and Steels*. ASM International, City, 1984.
- [202] Kiuchi, K. and McLellan, R. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metallurgica*, 31, 7 (1983/07/01/ 1983), 961-984.

- [203] Evans, G., Christensen, N., Rollason, E., Odegard, O., Wintermark, C., Baach, H., Schweissmitteilungen, O., Evans, G., Schweissmitteilungen, O. and Hart, P. Influence on Non-Metallic Inclusions on the Apparent Diffusion of Hydrogen in Ferrous Materials. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 207, 11 (1969), 1484-1490.
- [204] Hong, G.-w. and Lee, J.-y. The interaction of hydrogen with iron oxide inclusions in iron. *Materials Science and Engineering*, 61, 3 (1983), 219-225.
- [205] DIN EN ISO 17081:2014-10: *Elektrochemisches Verfahren zur Messung der Wasserstoffpermeation und zur Bestimmung von Wasserstoffaufnahme und -transport in Metallen*; Oktober, 2014.
- [206] Seeger, D. M. *Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen hochfester Stähle*. Dissertation, HSU/Universität der Bundeswehr Hamburg, 2004.
- [207] Dresler, W. and Froberg, M. Über ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in festen Metallen. *International Journal of Materials Research*, 63, 4 (1972), 204-209.
- [208] QuangáNguyen, X. and TrongáNguyen, Q. Methods for the determination of transport parameters of gases in membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88, 24 (1992), 3553-3560.
- [209] Rhode, M., Steger, J. and Kannengiesser, T. *Approach for calculation of apparent hydrogen diffusion coefficients with permeation experiments in CrMoV steel weld joints*. City, 2014.
- [210] Li, Y., Cai, L., Liu, G. and Ma, L. Effect of cold-rolled thickness reduction degree on characteristics of hydrogen diffusion in silicon steel. *International Journal of Corrosion*, 2014 (2014), Article ID 309416.
- [211] Frappart, S., Feaugas, X., Creus, J., Thebault, F., Delattre, L. and Marchebois, H. 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, 10 (2010), 1467-1479.
- [212] Parvathavarthini, N., Saroja, S. and Dayal, R. Influence of microstructure on the hydrogen permeability of 9% Cr–1% Mo ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials*, 264, 1-2 (1999), 35-47.
- [213] Addach, H., Berçot, P., Rezzazi, M. and Takadoum, J. Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron. *Corrosion Science*, 51, 2 (2009), 263-267.
- [214] Manolatos, P., Jerome, M., Duret-Thual, C. and Le Coze, J. The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: interpretation difficulties. *Corrosion Science*, 37, 11 (1995), 1773-1783.
- [215] Kim, S. J., Seo, H. S. and Kim, K. Y. Validity of the critical thickness of steel for volume controlled diffusion during measurement of electrochemical hydrogen permeation. *Metals and Materials International*, 21, 4 (2015), 666-672.
- [216] Kittel, J., Ropital, F. and Pellier, J. Effect of membrane thickness on hydrogen permeation in steels during wet hydrogen sulfide exposure. *Corrosion*, 64, 10 (2008), 788-799.
- [217] Park, G. T., Koh, S. U., Jung, H. G. and Kim, K. Y. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion science*, 50, 7 (2008), 1865-1871.
- [218] Crank, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [219] Fromm, E. and Gebhardt, E. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.
- [220] Egorov, N. I. and Emel'yanenko, A. A. Investigation of the effective coefficient of hydrogen diffusion in the conditions of the thermal cycle of welding. *Welding International*, 26, 12 (2012/12/01 2012), 958-962.

- [221] Padhy, G., Ramasubbu, V., Murugesan, N., Ramesh, C., Parvathavarthini, N. and Albert, S. Determination of apparent diffusivity of hydrogen in 9Cr-1MoVNbN steel using hot extraction-PEMHS technique. *International journal of hydrogen energy*, 38, 25 (2013), 10683-10693.
- [222] Cao, J., Li, L., Wu, J., Lu, Y. and Gui, Z. Diffusion of hydrogen in a steel substrate absorbed during zinc and zinc-silica electroplating. *Corrosion*, 58, 8 (2002), 698-702.
- [223] DIN EN 10149-2:2013-12: *Warmgewalzte Flacherzeugnisse aus Stählen mit hoher Streckgrenze zum Kaltumformen - Teil 2: Technische Lieferbedingungen für thermomechanisch gewalzte Stähle; Dezember, 2013.*
- [224] Schröpfer, D. *Einfluss der Wärmeleitung auf die Eigenspannungsbildung und Kaltrissicherheit in geschweißten Konstruktionen aus hochfesten Feinkornbaustähleinfluss der Wärmeleitung auf die Eigenspannungsbildung und Kaltrissicherheit in geschweißten Konstruktionen aus hochfesten Feinkornbaustählen.* 2016.
- [225] DIN EN ISO 6892-1:2020-06: *Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur; Juni, 2020.*
- [226] DIN EN 1991-1-1:2010-12: *Eurocode 1: Einwirkungen auf Tragwerke - Teil 1-1: Allgemeine Einwirkungen auf Tragwerke - Wichten, Eigengewicht und Nutzlasten im Hochbau; Dezember, 2010.*
- [227] DIN EN 1993-1-1:2010-12: *Eurocode 3: Bemessung und Konstruktion von Stahlbauten - Teil 1-1: Allgemeiner Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau; Dezember, 2010.*
- [228] DIN 50125:2016-12: *Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben; Dezember, 2016.*
- [229] Hagihara, Y., Shobu, T., Hisamori, N., Suzuki, H., Takai, K.-i. and Hirai, K. Delayed fracture using CSRT and hydrogen trapping characteristics of V-bearing high-strength steel. *ISIJ international*, 52, 2 (2012), 298-306.
- [230] Cuadros Fernández, P. *Development of an optimized methodology for tensile testing of carbon steels in hydrogen environment.* Universität Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2009.
- [231] Akiyama, E. and Li, S. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. *Corrosion Reviews*, 34, 1-2 (2016), 103-112.
- [232] Serna, S., Martínez, H., López, S., González-Rodríguez, J. and Albarrán, J. Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 12 (2005), 1333-1338.
- [233] Groth, S. *Determination of hydrogen diffusion in creep-resistant steels via mass spectrometry (in German).* Student research project, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2014.
- [234] Izumi, T. and Itoh, G. Thermal desorption spectroscopy study on the hydrogen trapping states in a pure aluminum. *Materials transactions*, 52, 2 (2011), 130-134.
- [235] Tsuchida, Y. Analysis of Hydrogen Trapping by Gaussian Distribution for Normalized Carbon Steels. *ISIJ international*, 54, 3 (2014), 644-649.
- [236] Steppan, E., Mantzke, P., Steffens, B. R., Rhode, M. and Kannengiesser, T. Thermal desorption analysis for hydrogen trapping in microalloyed high-strength steels. *Welding in the World*, 61, 4 (2017), 637-648.
- [237] Koistinen, D. P. and Marburger, P. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels. *acta metallurgica*, 7 (1959), 59-60.
- [238] Béres, L. and Béres, Z. Neue Beziehung zur Bestimmung der Martensitbildungstemperatur der Stähle. *Schweisstechnik (Wien)*, 12 (1993), 186-188.
- [239] Scholl, S. and Bleck, W. *Einflussfaktoren auf das Sprödbruchverhalten im Fallgewichtsversuch.* RWTH Aachen - Lehrstuhl und Institut für Eisenhüttenkunde, Aachen, 2014.

- [240] Zhang, L. *Microstructure-property relationship in microalloyed high-strength steel welds*. Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung (BAM), 2017.
- [241] Riecke, E., Liesegang, H. and Grabke, H. Einfluß von Mo₂C und P auf die Wasserstoffdiffusion und Löslichkeit im System Fe-Mo-C-P. *Materials and Corrosion*, 38, 6 (1987), 310-316.
- [242] Nishioka, K. and Ichikawa, K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13, 2 (2012), 023001.
- [243] Kaijalainen, A. *Effect of microstructure on the mechanical properties and bendability of direct-quenched ultrahigh-strength steels*. University of Oulu, 2016.
- [244] Li, L.-y., Wang, Y., Han, T. and Li, C.-w. Microstructure and embrittlement of the fine-grained heat-affected zone of ASTM4130 steel. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18, 4 (2011), 419.
- [245] Ray, R. K., Jonas, J. J., Butrón-Guillén, M. P. and Savoie, J. Transformation textures in steels. *ISIJ International*, 34, 12 (1994), 927-942.
- [246] Weidner, A. *Röntgendiffraktometrische Analyse der Textur-Subgefüge-Korrelation in plastisch verformten metallischen Werkstoffen*. TU Bergakademie Freiberg, 1999.
- [247] Yoshie, A., Fujioka, M., Watanabe, Y., Nishioka, K. and Morikawa, H. Modelling of microstructural evolution and mechanical properties of steel plates produced by thermo-mechanical control process. *ISIJ international*, 32, 3 (1992), 395-404.
- [248] Falkenreck, T., Kromm, A. and Böllinghaus, T. Investigation of physically simulated weld HAZ and CCT diagram of HSLA armour steel. *Welding in the World*, 62, 1 (2018), 47-54.
- [249] Düren, C. *Formulae for calculating the maximum hardness in the heat-affected zone of welded joints*. IIW Doc. IX-1437-86, 1986.
- [250] Yurioka, N. Physical metallurgy of steel weldability. *ISIJ international*, 41, 6 (2001), 566-570.
- [251] Krysl, M., Rahman, M. M., Vallant, R., Ernst, W., Maurer, W. and Enzinger, N. Untersuchung des Umwandlungsverhaltens in der Wärmeeinflusszone eines thermomechanisch gewalzten Stahls S700MC. *Schweiss- & Prüftechnik*, 1, 2 (2013), 5-9.
- [252] Bracke, L., De Wispelaere, N., Ahmed, H. and Güngör, Ö. S700MC/Grade 100 in heavy gauges: industrialisation at ArcelorMittal europe. *Metallurgical Research & Technology*, 108, 6 (2011), 323-330.
- [253] Hornbogen, E. *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften*. Springer-Verlag, 2013.
- [254] Tabata, T. and Birnbaum, H. Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron. *Scripta Metallurgica*, 18, 3 (1984), 231-236.
- [255] Geffroy, A.-G., Longère, P. and Leblé, B. Fracture analysis and constitutive modelling of ship structure steel behaviour regarding explosion. *Engineering Failure Analysis*, 18, 2 (2011), 670-681.
- [256] Saidani, N., Mihi, A. and Benbouta, R. Fracture process of C-Mn steel embrittled by hydrogen. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 11, 1 (2012), 16-20.
- [257] Yan, W., Shan, Y. and Yang, K. Effect of TiN inclusions on the impact toughness of low-carbon microalloyed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A, 7 (2006), 2147-2158.
- [258] Kirchheim, R., Somerday, B. and Sofronis, P. Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system. *Acta Materialia*, 99 (2015), 87-98.
- [259] Hu, J., Du, L.-X., Wang, J.-J. and Gao, C.-R. Effect of welding heat input on microstructures and toughness in simulated CGHAZ of V-N high strength steel. *Materials Science and Engineering: A*, 577 (2013), 161-168.

- [260] Leister, B. M., DuPont, J. N., Watanabe, M. and Abrahams, R. A. Mechanical properties and microstructural evolution of simulated heat-affected zones in wrought eglin steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, 12 (2015), 5727-5746.
- [261] Maurer, W., Ernst, W., Rauch, R., Vallant, R. and Enzinger, N. Evaluation of the factors influencing the strength of HSLA steel weld joint with softened HAZ. *Welding in the World*, 59, 6 (2015), 809-822.
- [262] Genchev, G., Dreibati, O., Ossenbrink, R., Doynov, N. and Michailov, V. *Physical and numerical simulation of the heat-affected zone of multi-pass welds*. Trans Tech Publ, City, 2013.
- [263] Hanhold, B., Babu, S. and Cola, G. Investigation of heat affected zone softening in armour steels Part 1–Phase transformation kinetics. *Science and Technology of Welding and Joining*, 18, 3 (2013), 247-252.
- [264] Castelluccio, G., Yawny, A., Perez Ipina, J. and Ernst, H. In Situ Evaluation of Tensile Properties of Heat-Affected Zones from Welded Steel Pipes. *Strain*, 48, 1 (2012), 68-74.
- [265] Białobrzeska, B., Konat, Ł. and Jasiński, R. The influence of austenite grain size on the mechanical properties of low-alloy steel with boron. *Metals*, 7, 1 (2017), 26.
- [266] Hochhauser, F., Ernst, W., Rauch, R., Vallant, R. and Enzinger, N. Influence of the soft zone on the strength of welded modern HSLA steels. *Welding in the World*, 56, 5 (2012), 77-85.
- [267] Bhadeshia, H. K. D. H. and Honeycombe, R. *Steels: microstructure and properties*. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [268] Zhang, L. and Kannengiesser, T. HAZ softening in Nb-, Ti- and Ti+ V-bearing quenched and tempered steel welds. *Welding in the World*, 60, 2 (2016), 177-184.
- [269] De Meester, B. The weldability of modern structural TMCP steels. *ISIJ international*, 37, 6 (1997), 537-551.
- [270] Zheng, C., Lv, B., Zhang, F., Yan, Z., Dan, R. and Qian, L. Effect of secondary cracks on hydrogen embrittlement of bainitic steels. *Materials Science and Engineering: A*, 547 (2012), 99-103.
- [271] Maier, G., Astafurova, E., Melnikov, E., Moskvina, V., Vojtsik, V., Galchenko, N. and Zakharov, G. The effect of hydrogen on strain hardening and fracture mechanism of high-nitrogen austenitic steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 140, 1 (2016), 012005.
- [272] Koyama, M., Tasan, C. C., Akiyama, E., Tsuzaki, K. and Raabe, D. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel. *Acta Materialia*, 70 (2014), 174-187.
- [273] Ule, B. and Leskovšek, V. Hydrogen and temper embrittlement of medium strength steel. *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije*, 29, 3-4 (1995 1995), 417-422.
- [274] Nanninga, N., Levy, Y., Drexler, E. S., Condon, R., Stevenson, A. and Slifka, A. J. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments. *Corrosion Science*, 59 (2012), 1-9.
- [275] Zhao, Y., Lee, D.-H., Seok, M.-Y., Lee, J.-A., Phaniraj, M., Suh, J.-Y., Ha, H.-Y., Kim, J.-Y., Ramamurty, U. and Jang, J.-i. Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement. *Scripta Materialia*, 135 (2017), 54-58.
- [276] Nagao, A., Martin, M. L., Dadfarnia, M., Sofronis, P. and Robertson, I. M. The effect of nanosized (Ti, Mo) C precipitates on hydrogen embrittlement of tempered lath martensitic steel. *Acta materialia*, 74 (2014), 244-254.
- [277] Tiegel, M. C. *Zur Wasserstoff-induzierten Riss- und Blisterbildung in Eisen*. Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, 2016.
- [278] Chou, S.-L. and Tsai, W.-T. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. *Materials science and engineering: A*, 270, 2 (1999), 219-224.

- [279] Böllinghaus, T. and Hoffmeister, H. Numerical model for hydrogen-assisted cracking. *Corrosion*, 56, 6 (2000), 611-622.
- [280] Heinze, C. *Untersuchung der Mikrorissbildung beim Schweißen hochfester Feinkornbaustähle*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2014.
- [281] Li, L., Song, B., Cheng, J., Yang, Y. and Liu, Z. Effects of cooling processes on microstructure and susceptibility of hydrogen-induced cracking of X80 pipeline steel. *Materials and Corrosion*, 69, 5 (2018), 590-600.
- [282] Song, Y., Han, Z., Chai, M., Yang, B., Liu, Y., Cheng, G., Li, Y. and Ai, S. Effect of cementite on the hydrogen diffusion/trap characteristics of 2.25 Cr-1Mo-0.25 V steel with and without annealing. *Materials*, 11, 5 (2018), 788.
- [283] Böllinghaus, T., Hoffmeister, H., Feuerstake, K., Alzer, H. and Krewinkel, J. Finite element calculation of hydrogen uptake and diffusion in martensitic stainless steel welds. *Numerical Analysis of Weldability* (1997), 355-378.
- [284] Pressouyre, G., Lemoine, V., Dubois, D., Leblond, J.-B., Saillard, P. and Faure, F. *In Situ Measurement of Hydrogen in Weld Heat Affected Zones Thru Mass Spectrometry and Computer Analysis*. ASTM International, City, 1988.
- [285] Yokota, T. and Shiraga, T. Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium precipitates in a steel. *ISIJ international*, 43, 4 (2003), 534-538.
- [286] Asahi, H., Hirakami, D. and Yamasaki, S. Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel. *ISIJ international*, 43, 4 (2003), 527-533.
- [287] Choo, W. and Lee, J. Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical Transactions A*, 13A, 1 (1982), 135-140.
- [288] Escobar, D. P., Verbeken, K., Duprez, L. and Verhaege, M. Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy. *Materials Science and Engineering: A*, 551 (2012), 50-58.
- [289] Nagumo, M., Nakamura, M. and Takai, K. Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32, 2 (2001), 339-347.
- [290] Frappart, S., Oudriss, A., Feaugas, X., Creus, J., Bouhattate, J., Thébault, F., Delattre, L. and Marchebois, H. Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy. *Scripta Materialia*, 65, 10 (2011), 859-862.
- [291] Song, E. J., Suh, D.-W. and Bhadeshia, H. K. D. H. Theory for hydrogen desorption in ferritic steel. *Computational materials science*, 79 (2013), 36-44.
- [292] Enomoto, M., Hirakami, D. and Tarui, T. Thermal desorption analysis of hydrogen in high strength martensitic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A, 2 (2012), 572-581.
- [293] Silverstein, R. and Eliezer, D. Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 644 (2015), 280-286.
- [294] Nakatani, M. and Minoshima, K. Influence of activation energy and sensitivity to hydrogen embrittlement on fatigue strength degradation by irreversible hydrogen in high-strength steels. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 34, 5 (2011), 363-373.
- [295] Komazaki, S. and Sugimoto, T. *Changes in hydrogen desorption profiles and materials degradation in 12% Cr rotor steel*. City, 2005.
- [296] Koyama, M., Bashir, A., Rohwerder, M., Merzlikin, S. V., Akiyama, E., Tsuzaki, K. and Raabe, D. Spatially and kinetically resolved mapping of hydrogen in a twinning-induced plasticity steel by use of scanning Kelvin probe force microscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 12 (2015), C638-C647.

- [297] Li, D., Gangloff, R. P. and Scully, J. R. *Hydrogen Diffusion and Trapping Behavior in Ultrahigh Strength AerMet® 100 Steel*. University of Virginia, Charlottesville, 2002.
- [298] Wei, F. G. and Tsuzaki, K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37, 2 (2006), 331-353.
- [299] Ramberg, W. and Osgood, W. R. *Description of stress-strain curves by three parameters*. NASA Scientific and Technical Information Facility, 1943.
- [300] *DIN ISO 10275:2020-12: Metallische Werkstoffe - Blech und Band - Bestimmung des Verfestigungsexponenten im Zugversuch; Dezember, 2020.*

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweite Rohstahlerzeugung nach[1] (links); Entwicklung höherfester Feinkornbaustähle (rechts), nach [3]	1
Abbildung 2: Einsatz eines Mobilkranes mit Auslegerlänge von 150 m zur Installation eines Turmkranes aufs Bürohochhaus (120 m) am Steglitzer Kreisel in Berlin (links) und Aufbau einer Windkraftanlage Salzgitter (rechts)	2
Abbildung 3: Gelöste Carbonitride in Atomprozent in Abhängigkeit der Temperatur im Austenit	6
Abbildung 4: Einfluss der Wiedererwärmungstemperatur und Ti-/Mn-Gehalt auf die mechanischen Eigenschaften ((C: 0,06-0,07; Si:0,14-0,16; Mn: 0,80-1,63; P: 0,010-0,012; S: 0,003-0,014; Ti: 0,078-0,081; N: 0,0030-0,0034; Angaben in Gew.-%) nach [20]	8
Abbildung 5: Größenverteilung der TiN-Ausscheidungen in Abhängigkeit des Ti-Gehalts (Analysefläche 3450 μm^2) (links); Gehalt TiC-Ausscheidungen in Abhängigkeit des Ti-Gehalts (rechts); mikrolegierter Stahl konstanter chemischer Zusammensetzung (C-Gehalt: 0,07 Gew.-%) nach Soto [13]	9
Abbildung 6: Abhängigkeit der Rekristallisations-Stop-Temperatur vom Anteil gelöster Legierungselementen in einem Stahl (C: 0,07 %, Mn: 1,40 % und Si: 0,25 %) nach Cuddy[25]	10
Abbildung 7: Quantitative Wirkung von Nb auf mikrostrukturelle und mechanische Eigenschaften in höchfesten FKB (0,15%C-1,4Mn-Ti, 1125-1143 °C, 6-7 °C/s beschleunigt abgekühlt) nach [27].....	10
Abbildung 8: Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den durchschnittlichen Ausscheidungsparameter (links) und auf die Anzahl der Ausscheidungen pro Fläche (Stahl A: 0,15 C, 1,52 Mn, 0,2 V, 0,02 N; Stahl B: 0,15 C, 1,57 Mn, 0,2 V, 0,024 N, 0,056 Al; Angaben in Gew.-%) nach Bepari [33]	11
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte für die Herstellung vergüteter höchfester FKB [37, 38]	14
Abbildung 10: Wechselwirkung der Einflussfaktoren während der Herstellung eines vergüteten Stahls auf die mechanischen Eigenschaften nach [37]	15
Abbildung 11: Wirkung der Legierungselemente auf die Mischkristallverfestigung zur Steigerung der Streckgrenze im Ferrit nach [23]	16
Abbildung 12: Vergleich der Änderung der Versetzungsdichten in reinem Eisen und einem martensitischen Stahl mit 1 % Cu in Abhängigkeit der prozentualen Blechdickenabnahme durch Kaltumformung zur Versetzungsdichte in Martensit nach [41] (links); Versetzungsdichte im Lattenmartensit als Funktion des Kohlenstoffgehalts nach [43, 44]	17
Abbildung 13: Wirkung der Mikrolegierungselemente Nb, V und Ti auf die mechanischen Eigenschaften eines vergüteten höchfesten Stahls (unlegiert: 0,079 %-C / 0,24 %-Si / 1,02 %-Mn / 1,9 %-(Ni+Cr+Mo); mikrolegiert: 0,082 %-C / 0,29 %-Si / 0,97 %-Mn / 1,9 %-(Ni+Cr+Mo) / 0,087 %-(Nb+Ti+V); Angaben in Gew.-%) [47]	18
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte für die Herstellung thermomechanisch gewalzter höherfester FKB, angelehnt an [53].....	19
Abbildung 15: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Endwalztemperatur eines X90 (C: 0,06 %; Si:0,30 %; Mn: 1,90 %; P: 0,005 %; S: 0,002 %; Mo+Ni+Cu \leq 0,98 %; Nb+Ti+V \leq 0,19 %; Angaben in Gew.-%) nach [45].....	20
Abbildung 16: Beispielhafte Verteilung der Verfestigungsmechanismen auf die Streckgrenze nach [40, 52, 62]	22
Abbildung 17: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Zonen der WEZ [48]	25

Abbildung 18: Zeit bis zur kompletten Auflösung der Ausscheidungen im Austenit in Abhängigkeit der maximalen Temperatur [70]	26
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Umwandlungen in der GK-WEZ (links) und in der FK-WEZ (rechts) [73]	26
Abbildung 20: Austenitkorngröße (links) und TiN-Partikelgröße (rechts) in Abhängigkeit verschiedener Spitzentemperaturen, Dilatometerversuche mit einer Aufheizrate von 100 K/s und einer Abkühlrate von 70 K/s [71]	27
Abbildung 21: Austenitkornwachstum in Abhängigkeit der Spitzentemperatur verschiedener S690QL [77] (links); Austenitkorngröße in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Ti und N bei 1100 °C und 1300 °C für jeweils 10 Minuten [78] (rechts)	28
Abbildung 22: Schweiß-ZTU-Schaubild S690QL und S700MC [74]	29
Abbildung 23: Vergleich der Streckgrenze der einzelnen Lieferzustände von höherfesten FKB in Abhängigkeit des Kohlenstoffäquivalents(links); CE Graville Diagramm - Klassifizierung einer Gefahr der wasserstoffunterstützten Rissbildung (rechts) [85]	30
Abbildung 24: a) Ansicht des Behälters mit Bruch an der Oberseite entlang der Rundnaht; b) Anriss in der Wurzellage im Bereich der WEZ; c) Teilbereiche der Bruchfläche [90]	32
Abbildung 25: Schematische Darstellung zum Vergleich der Bildung, des Wachstums und der Koaleszenz von Einschlüssen mit und ohne Wasserstoff in Anlehnung an [110]	40
Abbildung 26: Einflussfaktoren auf die wasserstoffunterstützte Werkstoffschädigung, HAC – Hydrogen Assisted Cracking	43
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme während des Schweißens [169]	48
Abbildung 28: Schematische Darstellung des ersten Fick'schen Gesetzes [174], links und Prinzip der Kontinuitätsgleichung (rechts) [175]	50
Abbildung 29: Schematische Darstellung von Wasserstofftraps in Metallen [96]	52
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Energieniveaus des Wasserstoffs im Werkstoff, mit E_G als Aktivierungsenergie für die Zwischengitterdiffusion, E_A als Aktivierungsenergie möglicher Traps im Gitter und E_{des} als die erforderliche Aktivierungsenergie zum Verlassen aus dem Trap [180]	53
Abbildung 31: Wasserstoffdiffusionskoeffizienten im Gitter (Gitterdiffusion), im Ferrit und im Austenit (links); mikrostruktureller Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten (rechts) [190]	55
Abbildung 32: Einfluss der Legierungselemente (links) und Ausscheidungen (rechts) auf den Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Reineisen (blau) nach [176]	56
Abbildung 33: Vergleich der Signalverläufe TDA und LTDS von wasserstoffbeladenen kaltgewalzte Eisenproben nach [197-199]	59
Abbildung 34: Arbeitsschema zur Klärung der Sensibilität gegenüber einer wasserstoffbedingten Eigenschaftsdegradation in höherfesten FKB im vergüteten (Q) bzw. thermomechanischen (M) Lieferzustand	67
Abbildung 35: Skizze der Zugprobe in Anlehnung an DIN 50125 [228]	70
Abbildung 36: Prozesskette der Zugversuche mit wasserstoffbeladenen Proben	71
Abbildung 37: Abschreck- und Umformdilatometer DII 805 A/D/T (BÄHR/TA Instruments)	72
Abbildung 38: Verwendete Temperatur-Zeit-Kurven für GK- und FK-WEZ mit unterschiedlichen Abkühlzeiten von 800 °C auf 500 °C für Schweißnahtgefügesimulation im Abschreckdilatometer ...	73
Abbildung 39: Aufbau der Konduktionsanlage zur Simulation eines Schweißnahtgefüges in Zugproben, BAM	74
Abbildung 40: Verwendete Temperatur-Zeit-Kurven für GK- und FK-WEZ mit unterschiedlichen Abkühlzeiten von 800 °C auf 500 °C für Schweißnahtgefügesimulation in der Konduktionsanlage ..	74

Abbildung 41: Methodische Herangehensweise zur Übertragbarkeit der Untersuchungen	75
Abbildung 42: Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Wasserstoffbeladung	76
Abbildung 43: Schematische Darstellung des Permeationsversuchs	78
Abbildung 44: Optimierung der Probenaufheizung durch ein Vorheizen (links) und Anpassung des Regelverhaltens des Ofens (rechts)	79
Abbildung 45: Einstellung von Vorheiz- und Analysentemperatur für Galileo G8 Parameterfenster	79
Abbildung 46: Bestimmung der $t_{0,5}$ -Zeit anhand der normierten Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit der Zeit, Gegenüberstellung der Effusionsrate	80
Abbildung 47: Aufheizraten für die thermische Desorptionsanalyse zur Untersuchung des Wasserstoffbindungsverhalten	81
Abbildung 48: Analyse des Desorptionsspektrums (links) mit Hilfe der Peak Dekonvolution (rechts) zur Quantifizierung des Wasserstoffbindungsverhalten in höherfesten FKB.....	81
Abbildung 49: Schematische Darstellung der Annahme eines Desorptionsspeaks nach einer Gauß'schen Verteilung.....	82
Abbildung 50: Methode zur Erfassung der realen Probentemperatur (Kerntemperatur) über externes Thermoelement	83
Abbildung 51: Temperaturdifferenz zwischen linearer Aufheizung des Ofens und einer nichtlinearen Aufheizung der Probe während der Anfangszeit	84
Abbildung 52: Gefügecharakterisierung mit Nitalätzung (2 %) des S690QL (a) bzw. (c) und S700MC (b) bzw. (d)	86
Abbildung 53: Phasenverteilung des S690QL; a) gescannter Gefügebereich; b) Phasenmap mit Anteil Ferrit in Rot 98,8 % und Austenit in Grün 1,24 %; c) Kornverteilung und d) Korngröße mittels EBSD87	
Abbildung 54: Bestimmung der Kornorientierung und Texturbestimmung des S690QL; (a) Inverse Polfigur in X-Richtung, (b) Inverse Polfigur in Y-Richtung, (c) Inverse Polfigur in Z-Richtung und (d) im Feld	88
Abbildung 55: Charakterisierung der Ausscheidungen im Phasenmap des S690QL und EDX-Elementverteilungsbilder der Ausscheidungen des S690QL.....	89
Abbildung 56: FIB-Bild und TEM-Aufnahme einer Lamelle vom S690QL	90
Abbildung 57: Martensitnadel mit Nachweis von Zementit-Ausscheidungen (DF1) und deren Lage im S690QL.....	91
Abbildung 58: Phasenverteilung des S700MC; a) gescannter Gefügebereich; b) Phasenmap mit Anteil Ferrit in Rot 99,3 % und Austenit in Grün 0,683 %; c) Kornverteilung und d) Korngröße mittels EBSD	92
Abbildung 59: Charakterisierung der Ausscheidungen im Phasenmap und EDX-Elementverteilungsbilder des S700MC.....	93
Abbildung 60: Bestimmung der Kornorientierung und Texturbestimmung des S700MC.....	94
Abbildung 61: TEM-Aufnahme vom S700MC.....	96
Abbildung 62: Vergleich Korngröße der GK-WEZ S690QL (a) und S700MC (c) bzw. FK-WEZ S690QL (b) und S700MC (d)	99
Abbildung 63: Vergleich der Korngrößen in der GK-/FK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der Haltezeit.....	100
Abbildung 64: Vergleich der einzelnen Löslichkeitsprodukte der Ausscheidungen im S690QL und S700MC.....	102
Abbildung 65: Klemm-Ätzung S690QL GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (a) und GK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (b); LePera-Ätzung S700MC GK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (c) und GK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (d).....	103

Abbildung 66: Gemittelter Härteverlauf in der GK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit	104
Abbildung 67: Klemm-Ätzung S690QL FK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (a) und FK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (b); LePera-Ätzung S700MC FK-WEZ mit 8s $t_{8/5}$ -Zeit (c) und FK-WEZ mit 15s $t_{8/5}$ -Zeit (d)	106
Abbildung 68: Gemittelter Härteverlauf in der FK-WEZ des S690QL und S700MC in Abhängigkeit der $t_{8/5}$ -Zeit	106
Abbildung 69: Klemm Ätzung zum Nachweis der Ausscheidungen in der GK-WEZ und FK-WEZ des S700MC	107
Abbildung 70: Veränderung der Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in beiden GWS	109
Abbildung 71: Abnahme der Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	110
Abbildung 72: Abnahme der Formänderungsarbeit (Brucharbeit) (links) und Hydrogen degradation index (HDI) (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	110
Abbildung 73: Einfluss des Wasserstoffs auf die Lüders-Dehnung am Beispiel der ausgeprägten Streckgrenze des S700MC	112
Abbildung 74: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, ohne Wasserstoff	115
Abbildung 75: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz I)	116
Abbildung 76: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S700MC-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz V)	116
Abbildung 77: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, ohne Wasserstoff	117
Abbildung 78: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz I)	117
Abbildung 79: Bruchfläche, Detailaufnahme mit EDX-Analyse des S690QL-GWS, mit Wasserstoff (Parametersatz V)	118
Abbildung 80: Vergleich der Streckgrenze zwischen GWS und WEZ in beiden Stählen	120
Abbildung 81: Vergleich der Zugfestigkeit zwischen GWS und WEZ	122
Abbildung 82: Vergleich Verhältnis R_e/R_m zwischen GWS und WEZ	123
Abbildung 83: Vergleich Bruchdehnung zwischen GWS und WEZ	124
Abbildung 84: Vergleich Brucheinschnürung zwischen GWS und WEZ	125
Abbildung 85: Vergleich wahre Bruchdehnung zwischen GWS und WEZ	126
Abbildung 86: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der GK-WEZ im S690QL und S700MC und FK-WEZ des S700MC	126
Abbildung 87: Vergleich der Zunahme der Streckgrenze des S690QL GK-WEZ-8s (links) und des GWS (rechts)	129
Abbildung 88: Kombination aus Streckgrenzenzunahme und Streckgrenzenabnahme des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	129
Abbildung 89: Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ 8s (links) und GWS (rechts) in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	130
Abbildung 90: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration, kritischer Bereich kennzeichnet den Abfall der Dehngrenze unterhalb der Zugfestigkeit im Vergleich zum GWS	131

Abbildung 91: Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) des S690QL GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum GWS	131
Abbildung 92: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL GK-WEZ-8s und GWS.....	132
Abbildung 93: Bruchfläche des S690QL GK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,32 ppm, (e) und (f) mit 5,93 ppm.....	133
Abbildung 94: Streckgrenze des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	134
Abbildung 95: Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	135
Abbildung 96: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration mit kritischem Bereich (Abnahme der Dehngrenze unterhalb der Zugfestigkeit) und Vergleich zur GK-WEZ 8s mit GWS (rechte Darstellung)	136
Abbildung 97: Bruchdehnung des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	136
Abbildung 98: Brucheinschnürung des S690QL GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum GWS	137
Abbildung 99: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL GK-WEZ-15s, -8s und GWS	138
Abbildung 100: Bruchfläche des S690QL GK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,04 ppm, (e) und (f) mit 5,1 ppm.....	139
Abbildung 101: Streckgrenze des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	140
Abbildung 102: Zugfestigkeit des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	140
Abbildung 103: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	141
Abbildung 104: Bruchdehnung des S690QL FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	141
Abbildung 105: Brucheinschnürung des S690QL FK-WEZ-8s im Vergleich zum GWS in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	142
Abbildung 106: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S690QL FK-WEZ-8s	143
Abbildung 107: Bruchfläche des S690QL FK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 3,19 ppm, (e) und (f) mit 5,79 ppm.....	144
Abbildung 108: Streckgrenze des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	145
Abbildung 109: Zugfestigkeit des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	146
Abbildung 110: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	147
Abbildung 111: Bruchdehnung (links) und Brucheinschnürung (rechts) des S700MC GK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	148
Abbildung 112: HDI (Hydrogen Degradation Index) des S700MC GK-WEZ-8s und GWS.....	149
Abbildung 113: Bruchfläche des S700MC GK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,96 ppm, (e) und (f) mit 3,59 ppm.....	150
Abbildung 114: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	151

Abbildung 115: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	152
Abbildung 116: Brucheinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC GK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration.....	152
Abbildung 117: Bruchfläche des S700MC GK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 3,14 ppm, (e) und (f) mit 4,53 ppm.....	153
Abbildung 118: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	154
Abbildung 119: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	155
Abbildung 120: Brucheinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC FK-WEZ-8s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	155
Abbildung 121: Bruchfläche des S700MC FK-WEZ-8s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,78 ppm, (e) und (f) mit 6,65 ppm.....	157
Abbildung 122: Streckgrenze (links) und Zugfestigkeit (rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration des.....	158
Abbildung 123: Verhältnis aus Streckgrenze/Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	158
Abbildung 124: Brucheinschnürung (links) und HDI (Hydrogen Degradation Index, rechts) des S700MC FK-WEZ-15s in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration	159
Abbildung 125: Bruchfläche des S700MC FK-WEZ-15s, (a) und (b) ohne Wasserstoff, (c) und (d) mit 2,97 ppm, (e) und (f) mit 4,93 ppm.....	160
Abbildung 126: Ermittlung der Hüllkurven für die wahre Bruchdehnung.....	164
Abbildung 127: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GWS S690QL (links) und S700MC (rechts).....	165
Abbildung 128: Exemplarische Anwendung und Vergleich der Abnahme der wahren Bruchdehnung am Beispiel ausgewählter Wasserstoffkonzentration in den GWS	166
Abbildung 129: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GK-WEZ des S690QL mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts).....	167
Abbildung 130: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der FK-WEZ des S690QL mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s	168
Abbildung 131: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der GK-WEZ des S700MC mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts).....	169
Abbildung 132: Wahre Bruchdehnung in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration der FK-WEZ des S700MC mit $t_{8/5}$ -Zeit 8s (links) und 15s (rechts).....	169
Abbildung 133: Vergleich der wahren Bruchdehnung GWS und WEZ, untere Fitkurven und extrapoliert bis 8 ppm Wasserstoff.....	171
Abbildung 134: Zusammenfassung der Sensibilität	172
Abbildung 135: Permeationsstromdichten (links) und normierte Permeationsstromdichten (rechts) des S690QL (oben) und S700MC (unten).....	173
Abbildung 136: Vergleich der normierten Permeationsstromdichten (links) und Anstieg der normierten Permeationsstromdichten (rechts).....	174
Abbildung 137: Höhe der Permeationstransienten (links) und Verschiebung der normierten Permeationsstromdichte (rechts) in Abhängigkeit der Stromdichte	176

Abbildung 138: Höhe der maximalen Permeationsstromdichte in Abhängigkeit der Probendicke (links) und Verschiebung der Zeit von der Signaldetektion in Abhängigkeit der Probendicke (rechts)	178
Abbildung 139: Vergleich Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Probendicke im S690QL und S700MC.....	180
Abbildung 140: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Beladestromdichte (links) und Vergleich der Berechnungsmethode Time-Lag mit Time-Lag modifiziert (rechts) in Abhängigkeit der Permeationsprobendicke.....	180
Abbildung 141: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GWS S690QL (links) und S700MC (rechts)	181
Abbildung 142: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten im S690QL (links) und S700MC (rechts) im GWS von 25 °C bis 400 °C.....	182
Abbildung 143: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S690QL	183
Abbildung 144: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S690QL von 25 °C bis 200 °C.....	184
Abbildung 145: Normierter Konzentrationsverlauf bei verschiedenen Temperaturen für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S700MC	184
Abbildung 146: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten für die GK-WEZ (links) und FK-WEZ (rechts) des S700MC von 25 °C bis 200 °C	185
Abbildung 147: Anteil diffusibler und reversibel getrappter Wasserstoff in Abhängigkeit der Temperatur im GWS S690QL (links) und S700MC (rechts)	186
Abbildung 148: Anteil diffusibel und reversibel getrappten Wasserstoffs in Abhängigkeit der Temperatur in der GK-WEZ 8s (links) und in der FK-WEZ 8s (rechts) des S690QL	187
Abbildung 149: Anteil diffusibler und reversibel getrappten Wasserstoffs in Abhängigkeit der Temperatur in der GK-WEZ 8s (links) und in der FK-WEZ 8s (rechts) des S700MC	188
Abbildung 150: Arrhenius Darstellung GWS vom S690QL (links) und S700MC (rechts)	188
Abbildung 151: Arrhenius Darstellung WEZ vom S690QL (links) und S700MC (rechts)	190
Abbildung 152: Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit der Mikrostruktur (GWS und WEZ)	192
Abbildung 153: Desorptionsraten in Abhängigkeit der Temperatur für die GWS und WEZ des S690QL bzw. S700MC.....	194
Abbildung 154: Peakanalyse GWS vom S690QL bzw. S700MC.....	195
Abbildung 155: Peakanalyse GK-WEZ mit 8s Abkühlzeit vom S690QL bzw. S700MC	196
Abbildung 156: Arrheniusdarstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie GWS	197
Abbildung 157: Arrheniusdarstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie WEZ	199

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht Lieferzustände höherfester Feinkornbaustähle	5
Tabelle 2: Einfluss der Wärmeführung vor, während und nach dem Schweißen auf die Risikominimierung einer wasserstoffunterstützten Kaltrissbildung	44
Tabelle 3: Metallurgische Traps und ihre Aktivierungsenergien (bzw. Bindungsenergien)	60
Tabelle 4: Übersicht der Berechnungsmethoden des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur	62
Tabelle 5: Übersicht der Berechnungsmethoden des effektiven Diffusionskoeffizienten bei höherer Temperatur	64
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung gemäß Norm und gemessen	69
Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften der Grundwerkstoffe gemäß Norm und gemessen quer zur Walzrichtung [224].....	70
Tabelle 8: Kenndaten und Parameter des Abschreck- und Umformdilatometer Dil 805 A/D/T	72
Tabelle 9: Kenndaten und Parameter der Wärmebehandlungsanlage der BAM	74
Tabelle 10: Beladeparameter für Diffusionskoeffizienten, Wasserstoffbindungsenergien und Zugproben, Parametersatz I, III, IV und V für Zugproben; II und III für Diffusionskoeffizienten/Bindungsenergien.....	76
Tabelle 11: Zusammenfassung der Gefügecharakterisierung auf die Interaktion mit Wasserstoff ...	97
Tabelle 12: Vergleich Härte HV0,5 GK-WEZ für S690QL bzw. S700MC	105
Tabelle 13: Vergleich Härte HV0,5 FK-WEZ für S690QL bzw. S700MC.....	107
Tabelle 14: Vergleich des Einflusses der Wärmeführung ($t_{8/5}$ - Zeit) auf die mechanischen Eigenschaften des S690QL und S700MC.....	127
Tabelle 15: Funktionen der angepassten Kurven (obere und untere Kurve) der GWS und WEZ.....	170
Tabelle 16: Diffusionskoeffizienten aus Permeationsversuchen bei Raumtemperatur	175
Tabelle 17: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten GWS S690QL und S700MC von 25 °C bis 400 °C.....	182
Tabelle 18: Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten WEZ S690QL und S700MC von 25 °C bis 200 °C.....	185
Tabelle 19: Aktivierungsenergien der beiden GWS.....	189
Tabelle 20: Aktivierungsenergien in der GK- bzw. FK-WEZ des S690QL bzw. S700MC	190
Tabelle 21: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S690QL-GWS	198
Tabelle 22: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S700MC-GWS	198
Tabelle 23: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S690QL-GK-WEZ-8s	200
Tabelle 24: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S700MC-GK-WEZ-8s	200
Tabelle 25: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S690QL-FK-WEZ-8s.....	201
Tabelle 26: Aktivierungsenergien und Anteil desorbierten Wasserstoff im S700MC-FK-WEZ-8s.....	201

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
A	Konstante
α -Phase	Ferrit
α	eine vom Gittertyp abhängige Konstante
A_{c1}	Beginnende Austenitisierung (Umwandlung)
A_{c3}	Rekristallisationstemperatur des Austenits
AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission
Al	Aluminium
AlN	Aluminiumnitride
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Ar1	Ende Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$
Ar3	Beginn Umwandlungstemperatur $\gamma \rightarrow \alpha$
Ar	Arsen
At.-%	atomare Prozent
b	Burgers-Vektor
B	Bainit
B	Bor
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BF	Bainit/Ferrit
bspw.	beispielsweise
°C	Grad Celsius
[C]	Konzentration
C	Index für Eignung zum Kaltumformen
C	Carbide
C	Kohlenstoff
C-Gehalt	Kohlenstoffgehalt
CaO	Calziumoxid

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

CEV	Kohlenstoffäquivalent
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratcentimeter
CP	Komplexphasenstähle
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
d _A	Ausgangsblechdicke
d _E	Endblechdicke
δ-Ferrit	Delta-Ferrit
d	Durchmesser der Ausscheidungen bzw. Ferritkorndurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
DIN EN	Deutsches Institut für Normung, Europäische Normen
D _V	Austenitkorngroße
DP	Dualphasenstahl
e ⁻	Elektron
ε	Dehnung
E _A	Aktivierungsenergie
E _G	Gitterenergie
E _{des}	Desorptionsenergie
EAT	Endabkühltemperatur
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (Electron backscatter diffraction)
EDX	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
EKD	Eisen-Kohlenstoff-Diagramm
f	Volumenanteil der Ausscheidungen
F	Ferrit
Fe	Eisen

Fe ₃ C	Zementit
FES	Funkenemissionsspektrometer
FIB	Focused Ion Beam
FKB	Feinkornbaustähle
FK-WEZ	Feinkorn-Wärmeeinflusszone
γ-Phase	Austenit
ΔG	Reaktionsenergie für Adsorption und Dissoziation
G	Schubmodel von Eisen
GB	granularer Bainit
Gew.-%	Gewichtsprozent
GK-WEZ	Grobkorn- Wärmeeinflusszone
h	Stunde
H ⁺	Wasserstoffkation
H ₂	Wasserstoff
H ₂ ⁺	Diwasserstoffkation
H ₂ O	Wasser
H _{at}	atomarer Wasserstoff
H _{abs}	absorbierter Wasserstoff
H _{ad} bzw. H _{ads}	adsorbierter Wasserstoff
HD	atomare Wasserstoffkonzentration
HD _{eff}	effundierte Wasserstoffkonzentration
HD _{ss}	Subsurface-Wasserstoffkonzentration
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion
HELP	Hydrogen Enhanced Local Plasticity
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion hydrogen-evolution-reaction
HRHT	Hydrgen Removal Heat Treatment
HV	Härteprüfung nach Vickers
HV-Fuge	Schweißnahtkonfiguration

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

IGF	intergranularer Ferrit
J	Joule
J	Stromdichte
k	Reaktionskonstante
k_0	Standardreaktionskonstante
K	Kelvin
K	Konstante
k_y	Verfestigungskoeffizient
kJ	Kilojoule
krz	kubisch-raumzentriert
K_s	Sättigungskonzentration
L	Gütegruppe mit festgelegtem Mindestwert der Kerbschlagarbeit bei Temperaturen bis -40 °C
log	dekadischer Logarithmus
ln	natürlicher Logarithmus
LTDS	Low temperature Thermal Desorption Spectroscopy
m	Meter
M	thermomechanisch gewalzter Zustand?
M	Mikrolegierungsanteil
M	Martensit
MA	Martensit-Austenit
MAG-Schweißen	Metallaktivgas-Schweißen
Min	Minute
Mio	Millionen
μm	Mikrometer
μm^2	Quadratmikrometer
mm	Millimeter
Mn	Mangan
MnS	Mangansulfide

Mo	Molybdän
Mo ₂ C	Molybdäncarbid
mol	Mol
MPa	Mega-Pascal
Mrd	Milliarden
MVC	Microvoid-Coalescence
MW	Mega-Watt
MX	M: Metall, X: Nichtmetall
n	Desorptionsordnung
N	Normalgeglühter Zustand
N	Nitride
N	Stickstoff
NaCl-Typ	Kochsalz-Typ
Nb	Niob
NbC	Niobcarbide
NbCN	Niobcarbonitride
NbN	Niobnitride
NF	nadelförmiger Ferrit
Ni	Nickel
nm	Nanometer
OH ⁻	Hydroxidion
P	Phosphor
p _{H2}	äußerer Wasserstoffpartialdruck
φ	Aufheizrate
%	Prozent
Q	vergüteter Zustand?
R	universelle Gaskonstante
R _e	Streckgrenze
R _m	Zugfestigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskop

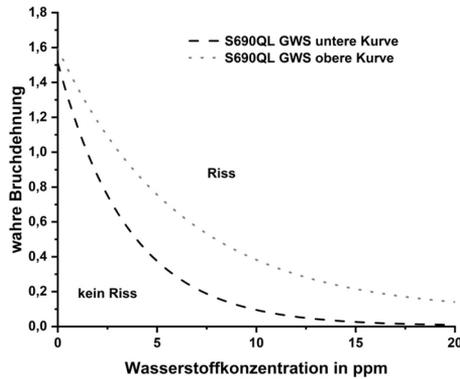
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

ρ	Versetzungsdichte
RT	Raumtemperatur
σ_{Fe}	Festigkeit des reinen Eisens
σ_A bzw. $\Delta\sigma_A$	Festigkeit durch Ausscheidungshärtung
$\Delta\sigma_K$	Festigkeit durch Kornfeinung
$\Delta\sigma_M$	Festigkeit durch Mischkristallverfestigung
$\Delta\sigma_{MKV}$	Festigkeit durch Mischkristallverfestigung, Kornfeinung und Versetzungshärtung
$\Delta\sigma_V$	Festigkeit durch Versetzungshärtung
s	Sekunde
S	Baustahl
S	Schwefel
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
StS	Stumpfstoß
StVZO	Straßenverkehrs-Zulassungs-Ordnung
SZTU-Schaubild	Schweiß-Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild
t	Tonne
$t_{0,5}$	Halbwertszeit
$t_{8/5}$	Abkühlzeit von 800 °C auf 500 °C
t_{lag}	time-lag
T	absolute Temperatur
T	Dissoziationstemperatur
T_{nr}	Temperatur des nicht-rekristallisierten Bereichs
T_p	lokale Peaktemperatur
TDA	Thermische Desorptionsanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGHE	Trägergasheißextraktion
TMCP	Thermo-mechanical Control Process

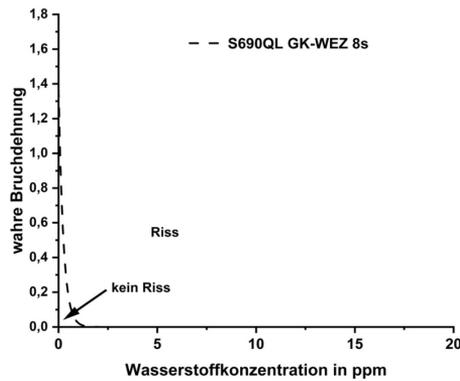
Ø	Bedeckungsgrad
Ti	Titan
TiC	Titancarbid
Ti ₄ C ₂ S ₂	Titancarbosulfid
TiN	Titannitrid
TRIP	Transformation Induced Plasticity
TS	T-Stoß
ÜS	Überlappstoß
v	Frequenzfaktor
V	Vanadium
V-Naht	Schweißnahtkonfiguration
VC	Vanadiumcarbid
V ₄ C ₃	Vanadiumcarbid
VN	Vanadiumnitrid
WEZ	Wärmeeinflusszone
X	Zwischengitterelement
ZTU-Schaubild	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild

Anhang

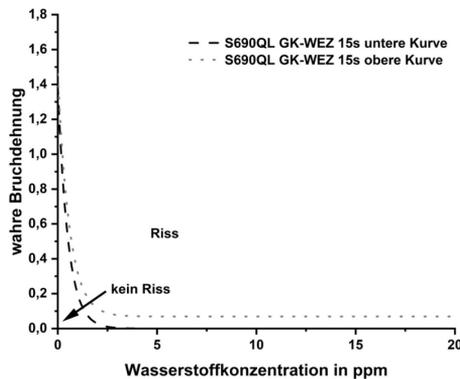
5.3



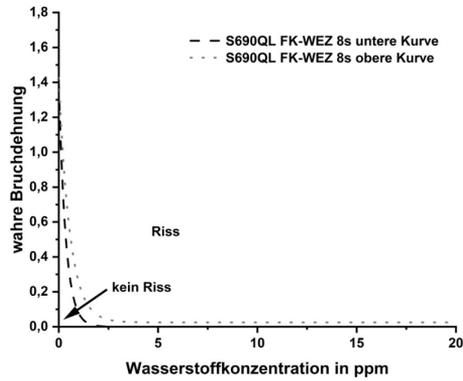
Anhang 1: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S690QL GWS, extrapoliert bis 20 ppm



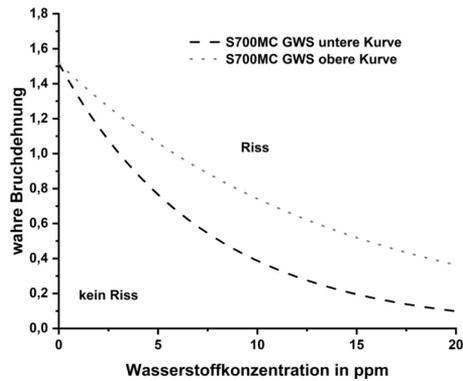
Anhang 2: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S690QL GK-WEZ 8s, extrapoliert bis 20 ppm



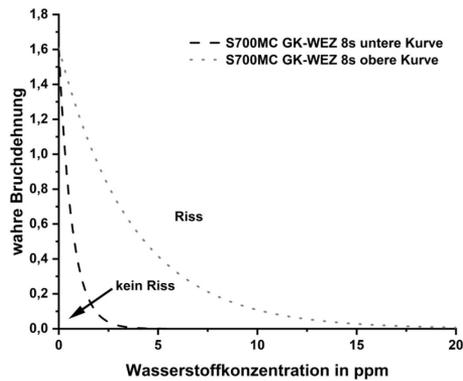
Anhang 3: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S690QL GK-WEZ 15s, extrapoliert bis 20 ppm



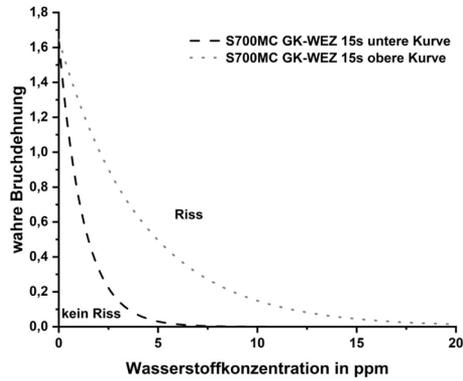
Anhang 4: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S690QL FK-WEZ 8s, extrapoliert bis 20 ppm



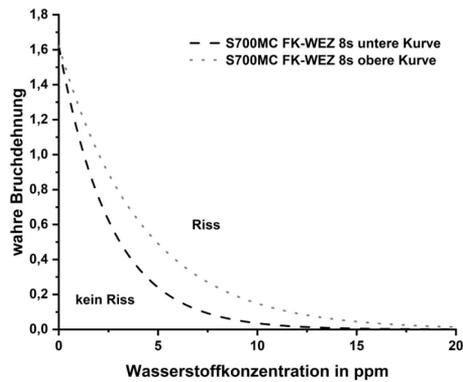
Anhang 5: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S700MC GWS, extrapoliert bis 20 ppm



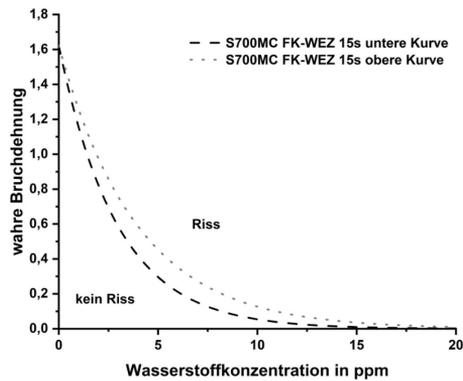
Anhang 6: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S700MC GK-WEZ 8s, extrapoliert bis 20 ppm



Anhang 7: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S700MC GK-WEZ 15s, extrapoliert bis 20 ppm



Anhang 8: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S700MC FK-WEZ 8s, extrapoliert bis 20 ppm



Anhang 9: Angepasste Kurven der wahren Bruchdehnung S700MC FK-WEZ 15s, extrapoliert bis 20 ppm

5.4

Tabelle A 1: Parameter für die Temperatureinstellung und P/I-Werte zur Bestimmung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten

Probentemp- eratur [°C]	P- Anteil	I- Anteil	Analysentemp- eratur [°C]	Startverzögerungs- zeit [s]	Temperatur während Startverzögerung [°C]
25	5000	100	27	120	27
50	3000	200	55	120	75
75	3000	100	84	120	120
100	3000	20	110	210	165
200	3000	875	220	210	400
300	3000	250	315	120	770
400	3000	20	400	210	870

