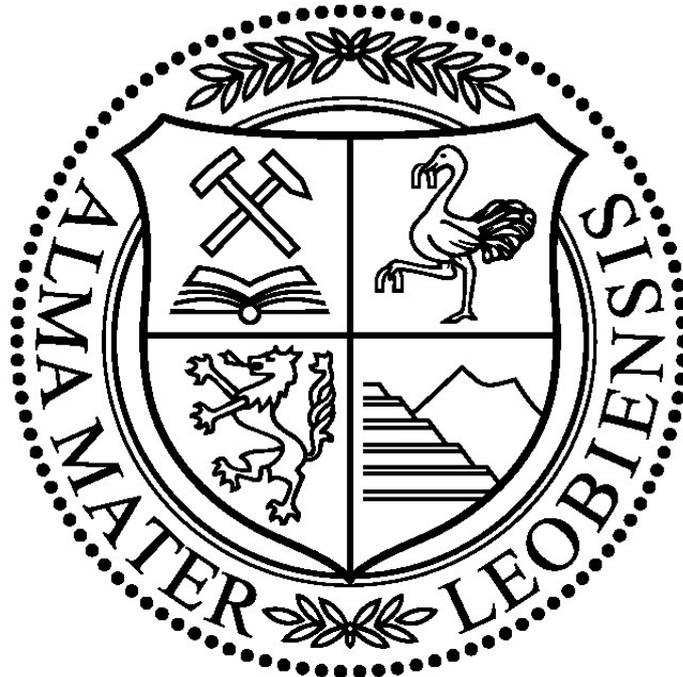


Montanuniversität Leoben

Diplomarbeit

Diffusion von Wasserstoff in Reineisen



Thomas Zauchner

Leoben, Oktober 2015

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, Oktober 2015

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori für die Möglichkeit der Durchführung dieser Diplomarbeit, sowie der äußerst fachlich kompetenten Unterstützung bedanken. Im Zuge dieser Arbeit durfte ich diverse Reisen für die Weiterbildung auf Basis des Diplomarbeitsthemas machen, wofür ein besonderer Dank ausgesprochen gehört.

Mein Dank gilt auch meinem zweiten Betreuer und Kollegen Dipl.-Ing. Andreas Prethaler der mir mit viel Einsatz zur Seite stand. Die Diskussionen und fachlichen Gespräche werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Für die Nutzung der Infrastruktur möchte ich mich beim Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider recht herzlich bedanken.

Des Weiteren möchte ich Univ.-Prof. Dr. Reinhard Pippan vom Erich Schmid Institut of Material Science für die Bereitstellung des Probenmaterials danken. Für die Beschichtung des Probenmaterials gilt mein Dank Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Mitterer und seinen Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme.

Bei meinen Mitarbeitern in der Arbeitsgruppe Korrosion möchte ich mich auch für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Herrn Hubert Falk möchte ich für seine große Hilfsbereitschaft und seine fachlichen Ratschläge im Zuge der Labortätigkeiten danken.

In meinem privaten Umfeld möchte ich mich bei meinen Freunden und Bekannten, die mich all die Jahre unterstützten und mich auf dem teils holprigen Weg des Studiums begleitet haben, bedanken. Besonderer Dank gilt Stefan Ebenbauer, Christin Aumayr, Raphael Esterl und meinem langjährigen Freund Stefan Fabbro, die mein Studium und Leben in Leoben am meisten prägten und ohne die die Zeit hier nicht die Gleiche gewesen wäre.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und Geschwistern. Für die finanzielle und moralische Unterstützung über all die Jahre möchte ich mich herzlichst bedanken. Bei meiner Schwester Kathrin möchte ich mich noch für die grammatikalische Korrektur und den sprachlichen Feinschliff in dieser Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	2
2.1 Wasserstoff im Stahl	2
2.1.1 Allgemeines	2
2.1.2 Wasserstoffaufnahme	3
2.1.3 Löslichkeit von Wasserstoff	6
2.1.4 Diffusion von Wasserstoff	8
2.1.5 Schädigung durch Wasserstoff	10
2.2 Permeationsmessung	13
2.2.1 Funktionsweise einer Diffusionsmesszelle	13
2.2.2 Palladiumbeschichtung	14
2.2.3 Durchführung und Auswertung	15
2.3 Literaturlauswertung von Permeationsdaten	25
3. Experimenteller Teil	31
3.1 Charakterisierung der verwendeten Werkstoffe	31
3.2 Permeationsmessung	34
3.2.1 Probenpräparation und Palladiumbeschichtung	34
3.2.2 Versuchsdurchführung	36
3.2.3 Auswertung	37
3.3 Zusätzliche Untersuchungen	41
3.3.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)	41
3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	42
4. Ergebnisse	43
4.1 Auswertungsmethode	43
4.2 Permeationsmessungen	45
4.2.1 Versuchsreihe 1	45
4.2.2 Versuchsreihe 2	50
4.3 Zusätzliche Untersuchungen	55
4.3.1 REM-Untersuchungen	55
4.3.2 TEM-Untersuchungen	56

5. Diskussion	63
5.1 Auswertungsmethode	63
5.2 Permeationsmessungen	63
5.3 Schlussbetrachtung	67
6. Zusammenfassung und Ausblick	69
7. Literaturverzeichnis	71

1. Einleitung

Wasserstoff ist durch sein Vorkommen in vielen organischen und anorganischen Verbindungen, seiner geringen Größe und der damit verbundenen Möglichkeit sich im Werkstoff zu verbreiten, eines der schädlichsten Elemente für Metalle und deren Legierungen. Das Element kann durch Oberflächenbearbeitungen wie beispielsweise Beizen oder Galvanisieren, aber vor allem in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in den Werkstoff eindringen und durch Wasserstoffversprödung eine massive Schädigung verursachen. Dies ist ein großes Problem in der petrochemischen Industrie, aber auch bei Konstruktionswerkstoffen, die mit flüssigem, gasförmigem oder elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff wechselwirken [1,2]. Wasserstoffversprödung ist ein diffusionsgesteuerter Prozess, der durch Gitterfehler (Fallen) beeinflusst werden kann. Zu diesen Fallen gehören alle mikrostrukturellen Defekte, die eine Diffusion des Wasserstoffs behindern. Abhängig von der Art der Falle kann zwischen jenen mit einer hohen Bindungsenergie zu Wasserstoff (irreversible Fallen) und Fallen mit einer geringeren Bindungsenergie (reversible Fallen) unterschieden werden. Da es einen großen Unterschied macht, an welchen Störstellen der Wasserstoff haftet, ist eine Unterscheidung der Fallen von großer Bedeutung.

Für die Charakterisierung von reversiblen und irreversiblen Fallen wird in dieser Arbeit ARMCO-Eisen untersucht, welches sich hinsichtlich Verformungsgrad, Rekristallisationstemperatur und -dauer unterscheidet. Die Charakterisierung des Gefüges erfolgt mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop. Das Diffusionsverhalten der unterschiedlichen Zustände von ARMCO-Eisen wird durch mehrere Be- und Entladungszyklen mit der elektrochemischen Permeationsmessmethode nach Devanathan und Stachurski [3] ermittelt. Nach erfolgter Literaturrecherche wird ein Auswertungsverfahren erarbeitet, mit welchem man aus den erhaltenen Permeationsdaten zwischen reversiblen und irreversiblen Fallen im Werkstoff unterscheiden kann.

2. Theoretischer Teil

2.1 Wasserstoff im Stahl

2.1.1 Allgemeines

Wasserstoff kann durch Wechselwirkungen mit Metallen die Eigenschaften des Werkstoffs stark beeinträchtigen. So können mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel Zähigkeit, Verformungsfähigkeit oder Wechselfestigkeit vermindert werden. Gelöster Wasserstoff führt in Eisen oder niedriglegiertem Stahl zu Versprödungserscheinungen. Die verschiedenen Schädigungsvorgänge durch Wasserstoff werden allgemein unter dem Begriff Wasserstoffversprödung (engl. hydrogen embrittlement HE) geführt. Ein Grund für die Versprödung ist, dass Eisen und Stähle durch Wasserstoff rissöffnende innere Spannungen selbstständig erzeugen können, ohne dass zusätzlich aufgebrauchte Spannungen erforderlich sind. Diese Art von Rissbildung wird HIC (hydrogen-induced cracking) genannt und ist gekennzeichnet durch Innenrissbildung und/oder Oberflächenblasenbildung. Werden Belastungen in Form von mechanischer Zugspannung aufgebracht, kann es zu wasserstoffinduzierter Spannungsrissskorrosion kommen (engl. hydrogen-induced stress corrosion cracking HSCC). Werkstoffe mit hoher Festigkeit und Zonen mit starker lokaler Überhöhung der mechanischen Spannung (Kerben) sind sehr anfällig gegenüber HE. Bei hochfestem Stahl genügt gasförmiger Wasserstoff mit geringem Druck und dadurch geringer Aktivität, um eine Schädigung durch Wasserstoff zu bewirken. Weiteren Einfluss auf die Höhe der wasserstoffinduzierten Schädigung haben die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs, Temperatur, Dauer der Einbringung sowie die Wasserstoffaktivität im Stahl. Durch die Vielzahl an unterschiedlichen Kombinationen zwischen Werkstoff, chemischer Einwirkung des Mediums und mechanischer Beanspruchung gibt es zahlreiche Möglichkeiten Wasserstoffversprödung hervorzurufen. Besonders schwefelwasserstoffhaltige Medien reduzieren die Lebensdauer von Bauteilen, da sie die Aufnahme von Wasserstoff begünstigen. Diese Tatsache ist ausschlaggebend für das allgegenwärtige Problem der Wasserstoffversprödung in der Erdölindustrie [4–6].

2.1.2 Wasserstoffaufnahme

Die Aufnahme von Wasserstoff in ein Metall kann durch verschiedene Vorgänge erfolgen. Es kann sowohl durch Wechselwirkungen zwischen elektrolytisch erzeugtem oder gasförmigem Wasserstoff mit metallischen Werkstoffen, als auch durch verschiedenste Bearbeitungsprozesse wie Schweißen, Beizen, Feuerverzinken oder Galvanisieren Wasserstoff eingebracht werden. Auch bei der Stahlherstellung kann durch zu feuchte Zuschläge oder hohe Luftfeuchtigkeit Wasserstoff in die Schmelze gelangen [4,7].

Aufnahme aus wässriger Elektrolytlösung

Befindet sich ein Metall in einem wässrigen Elektrolyten, können H^+ -Ionen, die in der Lösung als hydratisierte Hydroniumionen (H_3O^+) vorkommen, mit den Elektronen des Metalls nach mehreren Teilschritten zu H_2 -Molekülen reagieren. Im ersten Schritt wandern H^+ -Ionen aus der Lösung an die Metalloberfläche und werden dort nach der Volmer-Reaktion (Gleichung (1)) zu adsorbiertem, atomarem Wasserstoff entladen [8,9].



Die an der Metalloberfläche adsorbierten Wasserstoffatome können dann im zweiten Teilschritt nach zwei unterschiedlichen Reaktionsabläufen reagieren.

Im Volmer-Tafel-Mechanismus können die adsorbierten H^+ -Ionen nach der Tafel-Reaktion zu molekularem Wasserstoff rekombinieren (Gleichung (2))[9].



Der zweite Mechanismus konkurriert mit dem ersten, in dem es neben der chemischen Rekombination auch eine elektrochemische Reaktion gibt. Der an der Metalloberfläche befindliche atomare Wasserstoff reagiert mit einem H^+ -Ion aus der Elektrolytlösung und einem Elektron aus dem Metall zu molekularem Wasserstoff (Gleichung (3)) [9].



Die durch diese beiden Mechanismen gebildeten H_2 -Moleküle können als Gas entweichen. Die Rekombination zu molekularem Wasserstoff an der Oberfläche ist jedoch nur ein möglicher Vorgang. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der atomare Wasserstoff in das Innere des Metalls diffundiert [8–10]. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

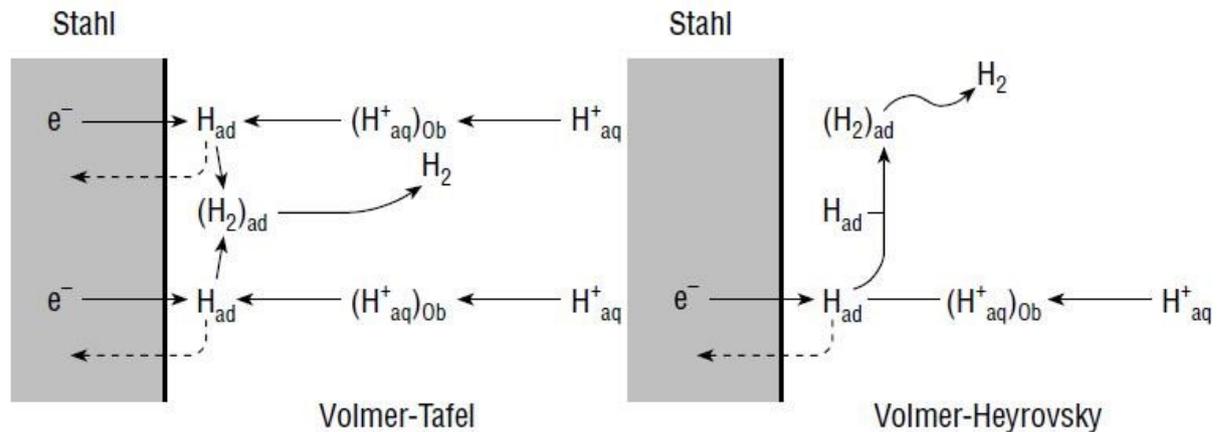


Abbildung 1: Reaktionsmechanismen zur Wasserstoffaufnahme aus einem elektrolytischen Medium [9]

Das Eindringen des Wasserstoffs in das Material kann zu einer Schädigung führen. Durch Rekombination von zwei H-Atomen zu molekularem Wasserstoff entsteht eine Volumsvergrößerung, die zu einem Druckanstieg im Kristallgitter des Metalls führt und eine Schädigung als Folge haben kann. Da zwischen der Konzentration des atomaren Wasserstoffs an der Grenzfläche und des gelösten Wasserstoffs im Inneren des Metalls ein Gleichgewicht vorherrscht, kann eine Erhöhung der Konzentration zu einer steigenden Schädigung führen. Daher gehören auch die Wasserstoffaktivität und der Bedeckungsgrad des adsorbierten Wasserstoffs zu den wichtigen Einflussfaktoren [4,8].

Durch Promotoren, die als Wasserstoffabscheidungsstimulatoren wirken können, kann die Rekombination des atomaren Wasserstoffs an der Metalloberfläche gehemmt und somit der Bedeckungsgrad an adsorbierten atomarem Wasserstoff gesteigert werden. Als Promotoren wirken vor allem H_2S und Cyanide, sowie Wasserstoffverbindungen mit beispielsweise As, P oder Te. Ein weiterer Anstieg der Wasserstoffabscheidung kann durch die Erhöhung des Druckes beobachtet werden. Im Gegenzug gibt es Inhibitoren, die die Adsorption des Wasserstoffs an der Stahloberfläche hemmen. Zu den starken Inhibitoren werden Sauerstoff und Schwefeldioxid gezählt, während Wasser und Kohlenmonoxid nur eine schwache inhibierende Wirkung zeigen. Bei der Wasserstoffaufnahme aus einem gasförmigen Medium, die im nächsten Punkt näher erläutert wird, reicht bereits ein Volumenanteil von 0,01 % Sauerstoff, um eine inhibierende Wirkung von 90 % zu erzielen [4,9].

Aufnahme aus gasförmigen Medium

Besteht Kontakt von molekularem Wasserstoff aus einem gasförmigen Medium mit einem Werkstoff, kann dieser unter gewissen Bedingungen absorbiert werden. Einfluss auf das Absorptionsvermögen hat die Beschaffenheit der Metalloberfläche sowie die sich an der Oberfläche einstellende Wasserstoffaktivität. Für eine hohe Absorptionsrate sollte die Metalloberfläche sauber und aktiv sein. Die Aktivität ist stark abhängig vom Partialdruck des Wasserstoffs. So ist die Wasserstoffaktivität bei tiefen Temperaturen ($T < 200\text{ °C}$) und niedrigen Partialdrücken ($p_{\text{H}_2} \leq 100\text{ bar}$) im allgemeinen zu gering, um an der Oberfläche adsorbiert und anschließend absorbiert zu werden. Wird der Werkstoff jedoch mechanisch belastet, reichen oft schon geringe Drücke aus, um ein Anlagern des Wasserstoffs an die Grenzfläche zu erreichen. Dies erfolgt durch Adsorption des molekularen Wasserstoffs an der Oberfläche, welcher dann in atomaren Wasserstoff dissoziiert. Der atomare Wasserstoff kann in das Metall eindringen und den Werkstoff schädigen [4,9]. Die schematischen Schritte sind in Gleichung (4) angeführt und in Abbildung 2 dargestellt.



Da wie in elektrolytischen Medien ein Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und absorbiertem Wasserstoff besteht, gibt der Bedeckungsgrad der Werkstoffoberfläche Aufschluss über die Wasserstoffaktivität im Metall [4].

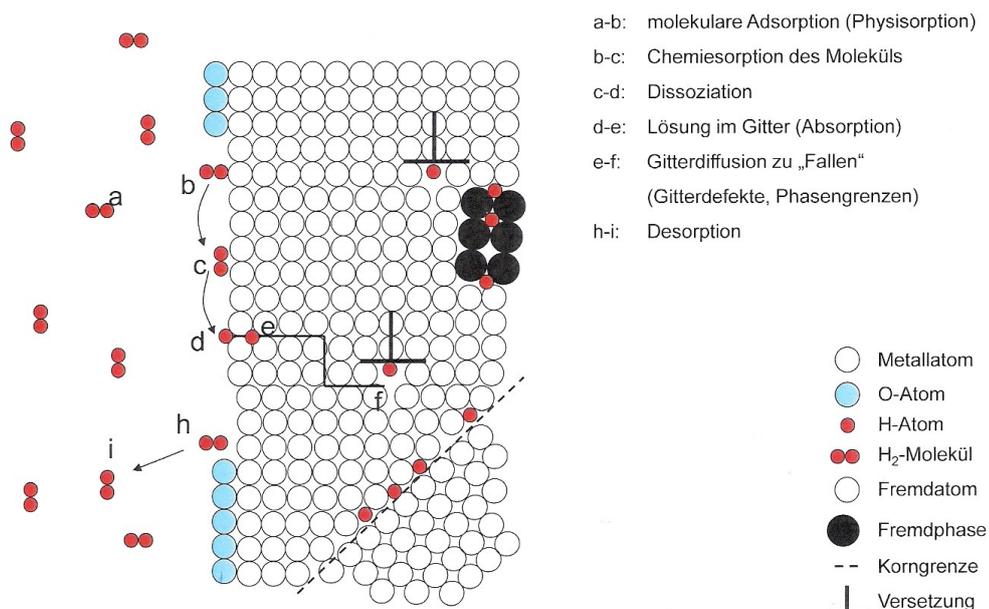


Abbildung 2: Schematischer Absorptionsablauf von atomarem Wasserstoff aus gasförmigen Medien und Verteilung des Wasserstoffs im Metall [11]

2.1.3 Löslichkeit von Wasserstoff

Der absorbierte Wasserstoff diffundiert entlang der Korngrenzen durch das Metall und lagert sich an Gitterstörstellen an oder baut sich als gelöster Wasserstoff in die ideale Kristallstruktur des Metalls ein. Durch die geringe Größe des atomaren Wasserstoffs (ca. 10^{-10} m) belegt er bevorzugt Zwischengitterplätze im Werkstoff. Die Wahl des Platzes hängt von der Gitterstruktur des Metalls ab. Während sich der Wasserstoff in kubisch raumzentrierten Gittern bevorzugt an Tetraederlücken anlagert, werden in kubisch flächenzentrierten Gittern eher Oktaederlücken belegt [4,9]. Nach Oriani [12] kann die Konzentration der auf den Zwischengitterplätzen eingelagerten Wasserstoffatome C_L nach Gleichung (5) berechnet werden:

$$C_L = \theta_L N_L \quad (5)$$

Darin ist θ_L der Besetzungsgrad und N_L die Konzentration der Zwischengitterplätze. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, besitzt Wasserstoff in Eisen bei Raumtemperatur eine geringe Löslichkeit. Jedoch ergaben experimentelle Befunde einen höheren Wasserstoffgehalt im Eisen als nach dem Sievertsen Gesetz (Gleichung (6)) vermutet.

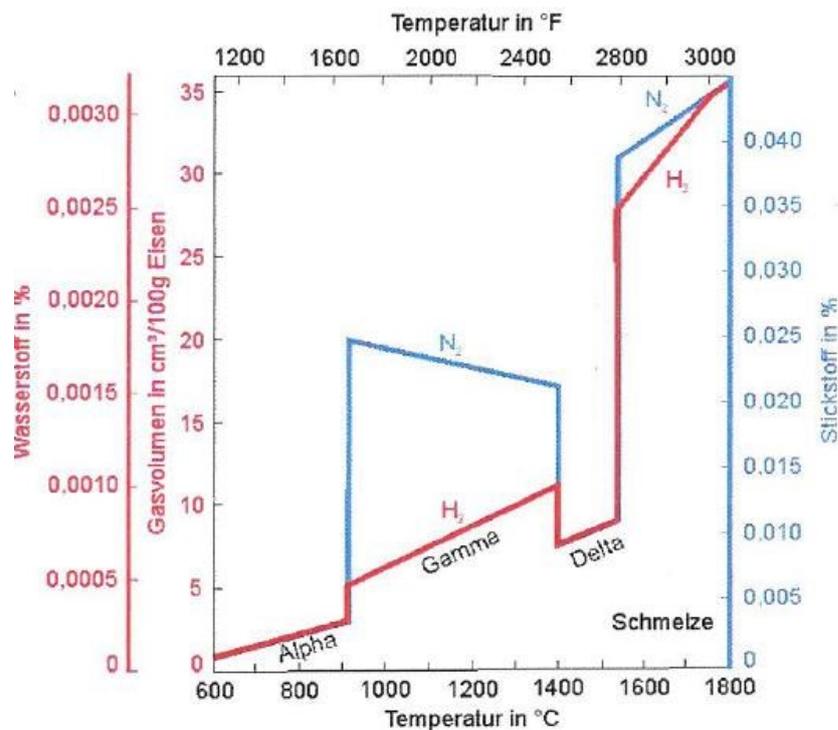


Abbildung 3: Löslichkeit von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen bei 1 atm H_2 [11]

$$c_H = K \sqrt{p_{H_2}} \quad (6)$$

Dieses Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen dem äußeren Wasserstoffdruck $p(H_2)$ und der im Gleichgewicht gelösten Wasserstoffkonzentration c_H . K ist eine temperatur- und legierungsabhängige Konstante [7,9].

Der Grund für den erhöhten Wasserstoffgehalt ist die zusätzliche Anlagerung des atomaren Wasserstoffs an Gitterstörungen, welche auch als Fallen, Traps oder Wasserstoffsenken bezeichnet werden. Diese können durch ihre hohe Bindungsenergie zu Wasserstoff diesen festhalten und so die Verteilung und Transportvorgänge innerhalb des Gefüges stark beeinflussen. Einige Beispiele für Gitterfehlerstellen sind unter anderem Ausscheidungen, Versetzungen, Leerstellen sowie Korn- und Phasengrenzen. In Abbildung 4 ist ein Teil der Störstellen mit ihren Bindungsenergien dargestellt [9].

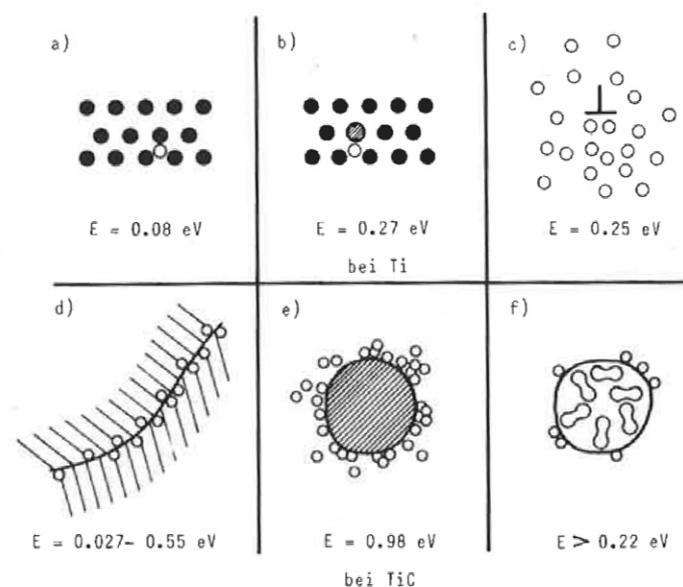


Abbildung 4: Unterschiedliche Wasserstofffallen im Gefüge und deren Bindungsenergien für Wasserstoff, wobei $1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ/mol}$ ist [4]

a) Ideal gelöst im Gitter

Anlagerung an:

b) einen Legierungsbestandteil

c) einer Versetzung

d) einer Korngrenze

e) einer Phasengrenze

f) einer Mikropore mit Rekombination zu H_2

Wasserstofffallen werden nach ihrer Bindungsenergie E_B zu Wasserstoff in reversible (flache Fallen) und irreversible (tiefe Fallen) unterteilt. Die Bindungsenergie selbst, entspricht der Energiedifferenz zwischen dem gelösten Zustand und jenem in der Falle. Zu den reversiblen Fallen ($E_B < 30 \text{ kJ/mol H}$) werden Bereiche im Werkstoff gezählt, die durch Aufbringen einer äußeren mechanischen Belastung oder durch eigene elastische Felder um Versetzungen ein verzerrtes Gitter besitzen. In diesem Bereich erhöhter Spannung können sich atomare Wasserstoffatome anlagern und verweilen. Wird jedoch die äußere mechanische Belastung verringert oder das Gleichgewichtsverhältnis des atomaren Wasserstoffs verändert, können sich Wasserstoffatome von Haftstellen lösen und weiter diffundieren. Dadurch können reversible Fallen als Wasserstoffquellen angesehen werden. In irreversiblen Fallen ($E_B > 50 \text{ kJ/mol H}$) ist die Bindungsenergie zu Wasserstoff so hoch, dass sich der angelagerte atomare Wasserstoff auch bei Veränderungen der mechanischen Spannung oder des Gleichgewichts nicht mehr löst. Diese Fallen wirken als Senken. Besitzt ein Werkstoff einen hohen Anteil an inneren Phasengrenzen, wird der Wasserstoff vermehrt in irreversiblen Fallen gebunden und die Diffusion verzögert sich [4,9,10,13].

Die Wasserstoffkonzentration in den Fallen C_T ergibt sich nach Oriani [12] durch Gleichung (7):

$$C_T = \theta_T N_T \quad (7)$$

θ_T ist der Besetzungsgrad der Fallen und N_T die Fallendichte im Gitter.

2.1.4 Diffusion von Wasserstoff

In einem idealen Festkörper kann allgemein zwischen drei verschiedenen Diffusionsmechanismen unterschieden werden. Der erste Mechanismus ist der Leerstellenmechanismus, in dem das diffundierende Atom den Platz einer Gitterleerstelle einnimmt. Beim Zwischengittermechanismus nehmen interstitielle Atome, wie Wasserstoff, Zwischengitterplätze ein und wechseln diese rasch. Da dieser Mechanismus thermisch aktiviert ist, erfolgen diese Wechsel mit steigender Temperatur schneller. Im dritten Mechanismus, dem Austauschmechanismus, tauschen zwei benachbarte Atome im Kristallgitter direkt ihren Platz [14].

In kubisch raumzentriertem Gitter, wie es bei ferritischen und martensitischen Stählen der Fall ist, besitzt Wasserstoff eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit als in austenitischen

Stählen mit kubisch flächenzentriertem Gitter. Dies lässt sich auch durch die höhere Löslichkeit von Wasserstoff in austenitischen Stählen erklären, da im kfz-Gitter die großen Oktaederlücken besetzt werden. Die Diffusionsunterschiede bei gleicher Gitterstruktur sind auf mikrostrukturelle Unterschiede zurückzuführen. Wie unter Punkt 2.1.3 ausgeführt, hängt das Diffusionsverhalten von Wasserstoff stark von Wechselwirkungen mit Störstellen ab. Durch die inhomogene Struktur im Martensit und der somit gesteigerten Dichte an Haftstellen ist die Wasserstoffdurchlässigkeit geringer als im Ferrit. Reines und unverformtes α -Eisen besitzt bei Raumtemperatur einen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Abbildung 5) und dieser ändert sich durch Abweichungen des Reinheitsgrades zu langsameren Geschwindigkeiten. Die Absorption und Diffusion von Wasserstoff in Stahl kann auch durch metallurgische Maßnahmen beeinflusst werden. Durch Beimengen von Legierungselementen wie Cu, Ni, Mo, V, Nb oder Cr kann eine starke Verminderung der Wasserstoffaufnahme und Diffusion im Stahl herbeigeführt werden. Dies hat auf der einen Seite mit der komplexen Deckschichtbildung durch Legierungselemente zu tun, aber auch mit den vorherrschenden Spannungsfeldern rund um Fremdatome, an denen sich Wasserstoff anhaften kann. Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit in Form des Diffusionskoeffizienten wird im Punkt 2.2 Permeationsmessung ausführlich erläutert [4,5,13].

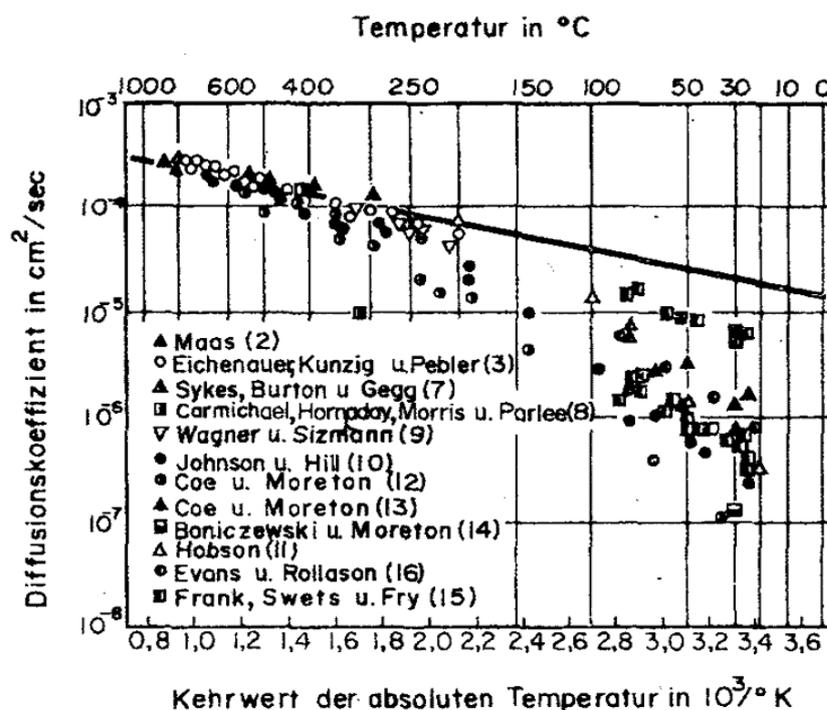


Abbildung 5: Darstellung der Diffusionskonstante von Wasserstoff in Eisen bei unterschiedlichen Temperaturen [15]

2.1.5 Schädigung durch Wasserstoff

Die geringe Größe des Wasserstoffs und die Möglichkeiten, die sich daraus ergeben, sich im Werkstoff zu verteilen oder sich an die bereits erwähnten Fallen anzulagern, führen zu unterschiedlichsten Schädigungstheorien. Die gängigsten metallphysikalischen Vorgänge sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt und anschließend näher erläutert.

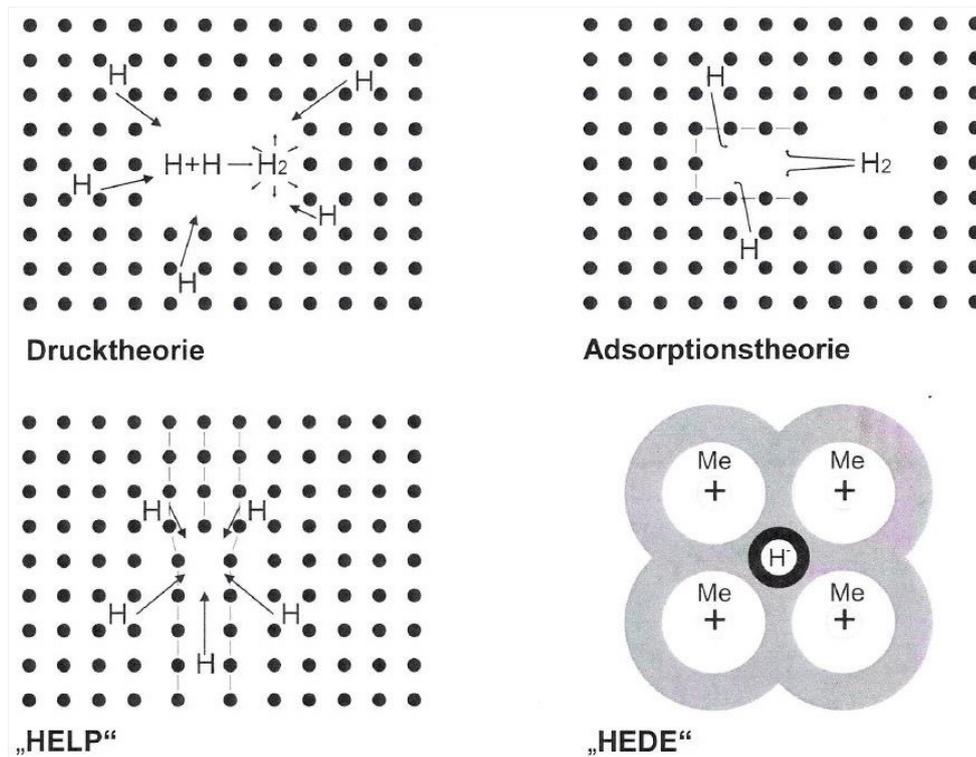


Abbildung 6: Schädigungstheorien durch Wasserstoff [11]

Drucktheorie

Nach der Drucktheorie diffundiert der atomare Wasserstoff an Grenzflächen oder in Gefügehohlräume im Inneren des Werkstoffs, wo er zu einem H_2 -Molekül rekombiniert. Hierbei können so hohe Drücke aufgebaut werden, dass Mikrorisse entstehen, welche in weiterer Folge zu einer Schädigung führen können. Durch den Gleichgewichtszusammenhang zwischen adsorbiertem und absorbiertem Wasserstoff hängt die Bildung von molekularem Wasserstoff und somit der entstehende Druck von der Wasserstoffaktivität an der Metalloberfläche ab. Das unter Gleichung (6) erklärte Sievert'sche Gesetz gibt den quadratischen Zusammenhang zwischen Konzentration und Partialdruck des Wasserstoffs wieder. Abhängig von der Duktilität können neben Mikrorissen auch Blasen oder sogenannte Fischeaugen (kreisförmiger Sprödbereich um nichtmetallische Einschlüsse) entstehen [4,7].

Adsorptionstheorie

Gemäß dieser nach Petch [16] postulierten Theorie wird die Oberflächenenergie durch Adsorption von atomarem Wasserstoff an der Risspitze herabgesetzt. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass durch die verringerte Oberflächenenergie auch die für eine Ausbreitung des Risses notwendige Spannung erniedrigt wird. Somit wird ein sprödes Versagen durch Absenken der Trennfestigkeit des Gitters unter die kritische Spannung begünstigt. Die Adsorptionstheorie kann jedoch nicht uneingeschränkt genutzt werden, denn gemäß dieser Theorie entstehen wasserstoffinduzierte Risse nicht an der Oberfläche der Risspitze, sondern im Inneren des Materials in rissnahen Bereichen mit hoher Normalspannung [4,7].

Lynch [17] beschreibt diese Theorie mit dem AIDE-Mechanismus (Adsorption-Induced Dislocation Emission). Darin werden die oberflächennahen Atombindungen geschwächt und durch lokalisiertes Abgleiten von Versetzungen in den plastischen Zonen der Risspitze ein Risswachstum eingeleitet [17].

HEDE (Hydrogen Enhanced Decohesion Embrittlement)

In der HEDE- oder Dekohäsionstheorie werden im Gegensatz zur Adsorptionstheorie die Rissbruchkeime in den rissnahen Bereichen des Metalls miteinbezogen. Dieses Schädigungsmodell berücksichtigt die Kohäsionskräfte zwischen den Eisenatomen und eine Absenkung der Bindungskräfte durch die Wechselwirkung mit dem atomaren Wasserstoff unter Einfluss einer hohen mechanischen Spannung. Dies hat eine rein elastische Trennung des Materials zur Folge. Die metallphysikalische Erklärung für das dekohäsive Verhalten ist mit Hilfe der Elektronenstruktur von Metallen zu erklären. Der atomare Wasserstoff gibt sein Elektron ab und liegt nun als Proton vor. Die Elektronen werden von Übergangsmetallen mit nicht vollbesetzten inneren Schalen aufgenommen. Daraus ergibt sich ein Zustand mit erhöhter Energie und dieser führt zu einer Verringerung der Kohäsionskräfte zwischen den Metallatomen. Da bei hochfesten Stählen die plastische Verformbarkeit in der Risspitze gering und dadurch die auftretende Zugspannung in der Risspitze groß ist, reicht eine geringe Wasserstoffkonzentration für Risswachstum aus. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung (8) beschrieben:

$$2 \sigma \left(\frac{L}{\rho_r} \right)^{1/2} = \sigma_K > \sigma_{Krit} = n F_H (c_H) \quad (8)$$

Darin ist σ_k die auftretende Zugspannung an der Rissspitze, σ_{krit} die ertragbare Spannung, F_H die Kohäsionskraft je Atom als Funktion der Wasserstoffkonzentration an der Rissspitze, L die Risslänge, σ die makroskopische Spannung, c_H die Wasserstoffkonzentration an der Rissspitze und ρ_r der Krümmungsradius an der Rissspitze. Es tritt Risswachstum bereits bei geringen makroskopischen Spannungen auf [4,7].

HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)

Dem HELP-Mechanismus nach entsteht Materialversagen durch lokal plastifizierte Bereiche. Diese entstehen durch die inhomogene Verteilung des Wasserstoffs im Werkstoff, da der meiste Wasserstoff in Spannungsfeldern zu finden ist. Dadurch kommt es zu einer Abnahme der elastischen Wechselwirkungen zwischen den mit Wasserstoff behafteten Versetzungen und Hindernissen im Kristallgitter. Die Beweglichkeit der Versetzungen wird gesteigert, lokal die Fließspannung gesenkt und hohe lokale plastische Verformung tritt ein, während makroskopisch die Verformung klein ist. Dadurch kann es im Bauteil lokal zu einer Schädigung kommen. Betrachtet man nach erfolgtem Sprödbbruch die Bruchfläche mit einem hochauflösenden Mikroskop, sind zahlreiche lokale duktile Deformationen erkennbar [17,18].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Schädigungen, die durch Wasserstoff hervorgerufen werden, nicht ausschließlich durch eines der oben angeführten Modelle erklärt werden können, sondern dass viel eher mehrere Mechanismen zusammenwirken und je nach Werkstoff und Korrosionssystem ein Mechanismus überwiegt [5].

2.2 Permeationsmessung

2.2.1 Funktionsweise einer Diffusionsmesszelle

Für die Durchführung von Permeationsversuchen und die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten wird in den meisten Fällen eine Diffusionsmesszelle nach Devanathan und Stachurski [3] verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 7 dargestellt. Darin wird das zu prüfende Material (dünnes Plättchen) zwischen zwei Behältnissen positioniert und trennt diese. Die Behälter sind jeweils mit einem Elektrolyten gefüllt und abhängig von der gewünschten Diffusionsmessung können dadurch nötige Bedingungen eingestellt werden. Die Wasserstoffkonzentration muss auf einer Seite der Probe auf einem konstanten Wert gehalten werden und zugleich auf der anderen Seite Null sein. Um dies zu erreichen, wird das linke Behältnis galvanostatisch betrieben, wodurch sich an der Probenmessfläche atomarer Wasserstoff abscheiden kann. Der durchdiffundierende Wasserstoff wird auf der Austrittsseite des Plättchens durch ein angelegtes Potential oxidiert. Die detektierte Oxidationsstromdichte ist proportional zu der diffundierten Wasserstoffmenge. Zusätzlich können aus der Permeationskurve Informationen über die Wasserstoffkonzentration, die Bedeckung der Oberfläche der Eintrittsseite sowie über Wasserstofffallen im Werkstoff gewonnen werden [3,7,19].

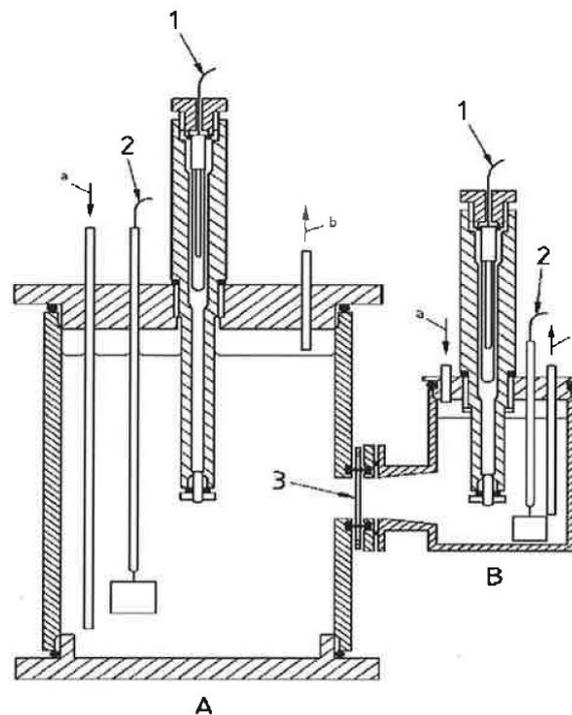


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Wasserstoffpermeationsmesszelle: A Beladezelle, B Oxidationszelle, 1 Bezugselektrode, 2 Gegenelektrode, 3 Probe, a Gaseinlass, b Gasauslass [20]

2.2.2 Palladiumbeschichtung

Die Notwendigkeit einer Palladiumschicht an der Austrittsoberfläche der Metallmembranen wird in der Literatur [21–24] oft diskutiert. Verzichtet man auf eine Beschichtung mit Palladium, kann eine Passivschicht an der Oberfläche entstehen, welche als Barriere für den Wasserstoff wirkt. Um die Möglichkeit einer Passivschichtbildung zu minimieren, wird auf eine Palladiumbeschichtung verwiesen. Ein weiterer Nachteil einer unpalladierten Oberfläche ist die Möglichkeit einer unvollständigen Oxidation des Wasserstoffs. Ein Grundgedanke hinter der Permeationsmessung beruht auf der Annahme, dass der durchdiffundierende Wasserstoff an der Austrittsseite gemäß Gleichung (9) augenblicklich oxidiert wird [21].



Unvollständige Oxidation kann jedoch die Nachvollziehbarkeit einer Messung beeinträchtigen, da in solchen Fällen gemäß der Gleichung (10) eine Rekombination von H zu molekularem Wasserstoff entstehen kann [21].



Der entstandene molekulare Wasserstoff wird nicht detektiert und die Menge des diffundierenden Wasserstoffs wird nicht vollständig aufgezeichnet. Diese Rekombination kann auch fallweise bei Betrachtung der Oberfläche an der Austrittsseite durch entstehende Blasenbildung beobachtet werden [21].

In der Literatur [21,25] wurden verschiedene Versuchsparameter wie zum Beispiel die Änderung des Elektrolyten oder Variation der angelegten Beladungsstromdichte untersucht. Unabhängig von den veränderten Parametern wurde immer ein stark erhöhter Wasserstofffluss durch Metallmembranen gemessen, welche mit einer Palladiumschicht versehen wurden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Aufbringung dieser Palladiumbeschichtung wie zum Beispiel das elektrochemische Abscheiden und das Besputtern mittels PVD-Verfahren.

2.2.3 Durchführung und Auswertung

In der klassischen Permeationstechnik von Devanathan und Stachursky [3] wird eine dünne Metallmembrane mit der Dicke l zwischen zwei unabhängigen elektrochemischen Zellen positioniert. In der Beladungszelle (Eingangsseite) ($x=0$) wird Wasserstoff eingebracht, diffundiert durch die Membrane und wird in der Oxidationszelle (Ausgangsseite) ($x=l$) sofort oxidiert. Zu beachten ist, dass an der Austrittsseite eine Passivschicht entstehen oder eine Deckschicht aus Palladium aufgebracht werden kann. Man betrachtet das Plättchen und mögliche Deckschichten als homogenes System und berechnet von diesem System den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Es gibt verschiedenste Ansätze, um den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln und die Anteile der reversiblen und irreversiblen Fallen mittels Berechnung oder graphisch darzustellen. In den folgenden Auswertemethoden wird als Randbedingung eine konstante Wasserstoffkonzentration an der Beladungsfläche und an der Austrittsseite des Plättchens eine Konzentration $c_l=0$ angenommen. Der metallphysikalische Versuchsablauf kann über die beiden Fick'schen Gesetze beschrieben werden. Der zeitabhängige Ausgleich der Wasserstoffkonzentration im Metallplättchen, ob durch Beladung oder Entladung, kann durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Dieses Gesetz ist als partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung definiert und lautet [19,26]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

Wird eine konstante Wasserstoffdiffusion $D_{\text{eff}}=\text{konst.}$ erreicht, liegt ein linear abfallender Konzentrationsgradient in der Probe vor und ein konstanter Wasserstofffluss kann über die Permeationsstromdichte mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes berechnet werden [26]:

$$j(x,t) = -D_{\text{eff}} F \left(\frac{\partial c(t)}{\partial x} \right) \quad (12)$$

Methode 1: Auswertung der Abklingkurve

In dieser Methode, welche unter anderem Frappart et al. [27] beschreiben, wird durch kathodische Beladung konstant Wasserstoff in die Membrane eingebracht, während an der Ausgangsseite die Konzentration $c_1=0$ ist. In der Annahme, dass die oberflächennahe Konzentration konstant ist, kann der Diffusionsprozess als theoretische Kurve nach Gleichung (13) graphisch dargestellt werden:

$$\frac{j(t)-j_0}{j_\infty-j_0} = \frac{2l}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4 D t}\right) \quad (13)$$

Darin ist $j(t)$ die gemessene Stromdichte [A/m^2] zum Zeitpunkt t , j_∞ die sich einstellende stationäre Stromdichte, auch steady-state Wert genannt [A/m^2], j_0 die gemessene Ruhestromdichte [A/m^2], t die Zeit [s], l die Dicke der Membran [m] und D der errechnete Diffusionskoeffizient [m^2/s].

Unterbricht man nach Erreichen der stationären Stromdichte den Beladungsprozess durch Abschalten der kathodischen Beladung, fällt die theoretische Kurve entsprechend Gleichung (14) ab:

$$\frac{j(t)-j_0}{j_\infty-j_0} = 1 - \frac{2l}{\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4 D t}\right) \quad (14)$$

Um diese Kurven darstellen zu können, muss zuerst der Diffusionskoeffizient entweder experimentell ermittelt oder abgeschätzt werden. Dazu wird in der Literatur [27] auf die allgemeine Formel der time-lag Methode verwiesen:

$$D = \frac{l^2}{M t} \quad (15)$$

Diese Formel leitet sich von den Fick'schen Gesetzen für die jeweiligen definierten Randbedingungen ab. Der in dieser Formel vorkommende Wert M ist abhängig von dem Zeitwert t [s], welcher durch einen unterschiedlichen Diffusionstransienten ermittelt wird. Einige Werte für M sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Werte für M, abhängig vom gewählten prozentuellen Wert des steady-state Wertes [27]

M	% von j_{∞}
35	0,1 %
25	1 %
15,3	10%
6	63 %

Ein optimaler Wert für M wird in der Literatur nicht angegeben. Ein Kriterium besteht darin, ob es sich um die Beladungskurve des diffundierenden Wasserstoffs oder um die Effusionskurve des Wasserstoffs handelt. Bei der Anstiegskurve, in der die Wasserstoffdiffusion langsamer von statten geht, wird üblicherweise ein M-Wert von 6 gewählt, welcher für den Zeitpunkt steht, zu dem 63 % der stationären Stromdichte erreicht wurden. Wenn man jedoch nach Erreichen der stationären Stromdichte den Beladungsstrom unterbricht und den effundierenden Wasserstoff messen will, empfiehlt es sich einen anderen M-Wert zu wählen, da gerade zu Beginn der Abklingkurve der diffusive Anteil des Wasserstoffs effundiert. Daher wird hier vorwiegend die Zeit nach 1 % oder 10 % der erreichten stationären Stromdichte gewählt. Durch die Zeit t und den dafür vorgesehenen M-Wert kann für die jeweilige Kurve der Diffusionskoeffizient errechnet und die theoretische Kurve dargestellt werden [27].

Besteht zwischen Beladungsoberfläche der Membran und der Lösung ein Gleichgewicht, kann über den Diffusionskoeffizienten und die erreichte stationäre Stromdichte die Konzentration des Wasserstoffs an der Oberfläche berechnet werden. Dies erfolgt über die Formel (16):

$$c_0 = \frac{j_{\infty} l}{F D} \frac{M_H}{\rho_{Fe}} 10^6 \quad (16)$$

Darin ist c_0 die Oberflächenkonzentration des Wasserstoffs [wt ppm], j_{∞} die sich einstellende stationäre Stromdichte [A/m^2], D der Diffusionskoeffizient [m^2/s], l die Membrandicke [m], M_H die Molmasse von Wasserstoff [1 g/mol], F die Faradaykonstante [96,485 C/mol] und ρ_{Fe} die Dichte von Eisen [$7,87 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$] [27].

Um den Anteil an reversiblen und irreversiblen Fallen im Werkstoff zu ermitteln, kann sowohl eine flächenmäßige Bestimmung sowie eine Konzentrationsberechnung durchgeführt werden. Eine Möglichkeit erfolgt, wie in Abbildung 8 ersichtlich, über die Auswertung der theoretisch berechneten Kurve nach Gleichung (14) und der tatsächlich aufgezeichneten Permeationsabklingkurve [27].

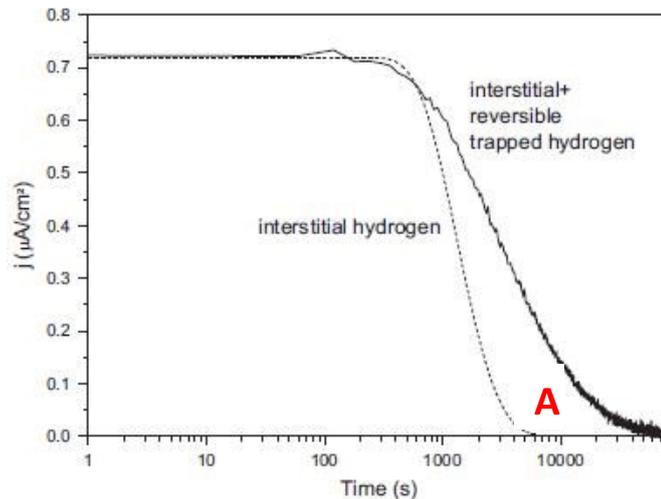


Abbildung 8: Schematische und reale Abklingkurve eines Fe-C-Mo Stahls nach einer Beladung mit -20 mA/cm^2 in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 293 K [27]

Die durchgezogene Kurve, welche experimentell ermittelt wurde, weicht stark von der theoretischen, strichlierten Kurve ab. Dies hat den Grund, dass die theoretische Kurve keine Wasserstofffallen, sondern nur den diffusiblen Gitterwasserstoff berücksichtigt. Die experimentell aufgezeichnete Kurve entsteht nicht nur durch den diffusiblen Gitterwasserstoff c_L , sondern auch durch den reversiblen Wasserstoff c_{Tr} . Die Fläche A zwischen der experimentellen und theoretischen Kurve zeigt die Menge des reversiblen Wasserstoffs c_{Tr} an und kann nach Gleichung (17) in ppm wt umgerechnet werden [27]:

$$c_H = A \frac{M_H}{F l \rho_{Fe}} \quad (17)$$

Darin ist c_H die Konzentration des reversiblen Wasserstoffs [ppm wt], A die Fläche zwischen beiden Kurven [$\mu\text{As/m}^2$], l die Membrandicke [m], M_H die Molmasse von Wasserstoff [1 g/mol], F die Faradaykonstante [96,485 C/mol] und ρ_{Fe} die Dichte von Eisen [7,87 g/m³].

$j(t)$ ist die gemessene Stromdichte [A/m^2] zum Zeitpunkt t , j_∞ die sich einstellende stationäre Stromdichte [A/m^2], t die Zeit [s], l die Dicke der Membran [m] und D der errechnete Diffusionskoeffizient [m^2/s]. Diese Abänderung zu Gleichung (13) entsteht durch die Verkürzung der Reihenentwicklung auf ein Glied ($n=0$) und ist bis $j(t) \leq 0,965 j_\infty$ eine gute Näherung. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich nach der vorher erwähnten time-lag Methode, indem der Zeitpunkt $t_{0,5}$ genommen wird, an dem 50 % der maximalen Stromdichte erreicht wurden:

$$D = 0,138 \frac{l^2}{t_{0,5}} \quad (20)$$

Erreicht die Stromdichte einen konstanten Wert, unterbricht man die Beladung und man erhält die Abklingkurve B. Diese beschreibt die Effusion des nach Kaesche [8] beschriebenen homogen gelösten diffusiblen Gitterwasserstoffs. Aus der entstandenen Abklingkurve kann durch Anlegen einer Tangente an den Wendepunkt der Kurve $(di/dt_E)_0$ oder gemäß der beschriebenen time-lag Methode der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Mit dem erhaltenen Diffusionskoeffizienten und Gleichung (19) kann die Abklingkurve als Beladungskurve dargestellt und an den Startzeitpunkt der ersten Beladung verschoben werden (Kurve C). Da gemäß Kaesche [8] reversible oder irreversible Fallen keinen Einfluss auf das Effusionsverhalten haben, entspricht Kurve C dem Diffusionsverhalten des Gitterwasserstoffs. Nachdem die Abklingkurve einen konstanten Wert erreicht hat, wird die Membran erneut kathodisch beladen und es entsteht eine zweite Beladungskurve (Kurve D), die schneller ansteigt als Kurve A. Durch diesen Prozessablauf sind in Abbildung 9 Anstiegskurven dargestellt, die sich durch den Zeitpunkt des Anstiegs und das Erreichen der stationären Stromdichte unterscheiden. Die Flächen zwischen den einzelnen Kurven können folgendermaßen interpretiert werden: Bei der ersten kathodischen Beladung (Kurve A) füllen sich alle irreversiblen Fallen mit Wasserstoff, welcher dort anhaftet und auch nach Abschalten der Beladung dort gebunden bleibt. Im zweiten Beladevorgang diffundiert der Wasserstoff schneller durch die Membrane, da sich die im Werkstoff befindlichen irreversiblen Fallen bereits mit Wasserstoff aufgefüllt haben. Somit zeigt die Fläche zwischen den Kurven A und D den Anteil an irreversiblen Fallen im Stahl. Die als Beladungskurve dargestellte Abklingkurve, Kurve C, entspricht einem fiktiven fallenfreien Stahl. Daher gibt die Fläche zwischen Kurve C und D den Anteil der reversiblen Fallen wieder [8].

Methode 3: Veränderung der Beladungsstromdichte

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über das Diffusionsvermögen und den Fallenanteil des Werkstoffs zu erhalten, besteht darin, den Beladungsstrom in der Durchführung des Permeationsversuchs zu verändern [13,28].

Grabke und Riecke [13] erklären dies, indem sie den Diffusionskoeffizienten für reines und unverformtes Eisen ermitteln und welchen Einfluss verschiedene Legierungsmetalle auf das Diffusionsverhalten haben. Dazu wird, wie in Abbildung 10 ersichtlich, zu Beginn ein Beladungsstrom von lediglich wenigen Milliampere eingestellt, bis ein gleichbleibender Permeationsstrom erreicht wird. Dies hat laut Grabke und Riecke [13] den Vorteil, dass die irreversiblen Fallen mit Wasserstoff gesättigt werden und diese auch in weiterer Folge gebunden bleiben, während es bei reversiblen Fallen noch zu keiner festen Bindung mit Wasserstoff kommt. Somit werden bei einer weiteren Be- und Entladung nur mehr der diffusible Gitterwasserstoff und der reversible Wasserstoff in die Auswertung miteinbezogen.

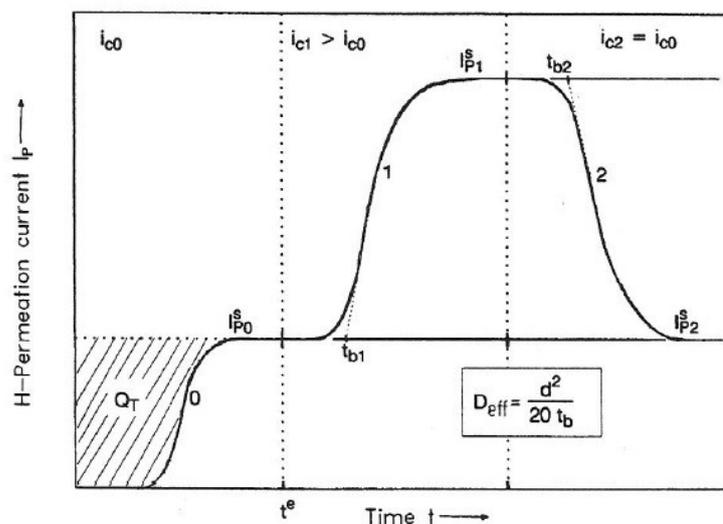


Abbildung 10: Messung einer Permeationskurve mit veränderter Beladungsstromdichte und Auswertung des effektiven Diffusionskoeffizienten über die breakthroughpoint-Methode [13]

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wird alternativ zu der time-lag Methode die breakthroughpoint-Methode verwendet. Legt man an den Wendepunkt der Kurve eine Tangente und schneidet diese mit dem jeweils erreichten steady-state Plateau, erhält man einen Zeitpunkt, der als breakthroughpoint t_b bezeichnet wird. Setzt man die Zeitdifferenz zwischen diesem Zeitpunkt und dem Start des Be- oder Entladungszeitpunkts ein, kann mit Gleichung (21) der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} [cm^2/s] berechnet werden [13]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{l^2}{20 t_b} \quad (21)$$

Der Multiplikationsfaktor des breakthroughpoint von 20 ist in anderen Literaturstellen [3,29] auf 15,3 geändert und liefert so den Zusammenhang mit der time-lag Methode für 10 % des steady-state Wertes.

Eine ähnliche Möglichkeit wird in der Literatur durch Zakroczymski [28] beschrieben. Sie besteht darin, die erste Beladung mit einem für diesen Versuch üblichen Wert (10 mA/cm²) durchzuführen und nach Erreichen des konstanten Plateaus die Beladung leicht zu reduzieren und nach Einstellen eines niedrigeren Plateaus anschließend wieder zu erhöhen. Nach dem erneuten Erreichen des Plateaus wird die Beladung abgeschaltet. Zusätzlich werden die Teilkurven noch nach Gleichungen (13) und (14) theoretisch berechnet. Der effektive Diffusionskoeffizient für die theoretischen Kurven wird über das Anpassen dieser an die experimentelle Kurve ermittelt. Überdeckt man die experimentell ermittelten und die theoretischen Kurven, lassen sich Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten tätigen. In Abbildung 11 wird die experimentell ermittelte Kurve (durchgezogen) und die theoretisch berechnete Kurve (gestrichelt) dargestellt. Die Abweichung der beiden Kurven ist auf Oberflächenprozesse und das Auffüllen von Wasserstofffallen zurückzuführen.

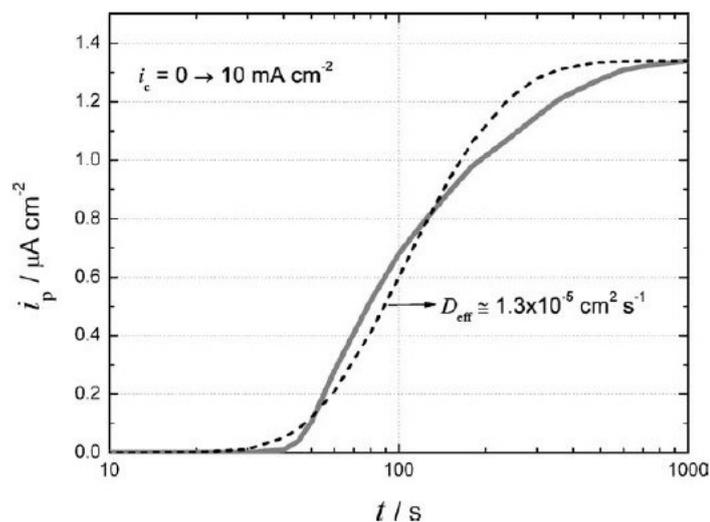


Abbildung 11: Erste Beladungskurve einer 1 mm dicken ARMCO-Eisen-Probe; Durchgezogene Linie zeigt die experimentell ermittelte Kurve und die gestrichelte Linie die theoretisch berechnete Kurve; Beladungsstromdichte von 10 mA/cm² in einer 0,1 M NaOH-Lösung bei T = 25 °C [28]

Die beiden Darstellungen in Abbildung 12 zeigen die übereinstimmenden Kurven bei leichter Reduzierung und anschließender Steigerung der Beladungsstromdichte. Die Überdeckung der theoretischen und experimentellen Kurve zeigt, dass bei leichter Veränderung der Beladungsstromdichte der rein diffusible Wasserstoff detektiert wird. Der für die Anpassung der theoretischen Kurve gewählte Diffusionskoeffizient kann als der für das reine fallenfreie Material angesehen werden.

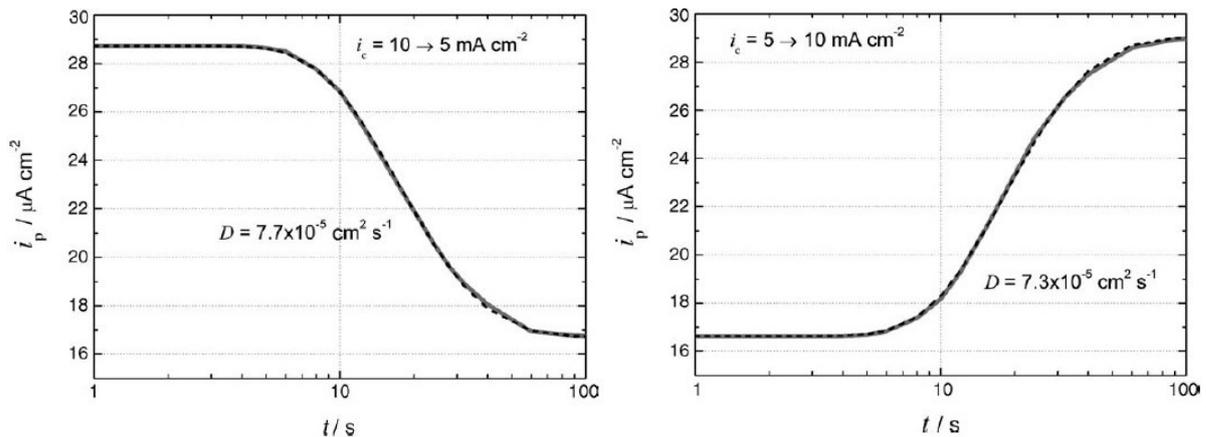


Abbildung 12: Ent- und Beladungskurve einer 1 mm dicken ARMCO-Eisen-Probe bei reduzierter und anschließend wieder gesteigerter Beladungsstromdichte; Durchgezogene Linie zeigt die experimentell ermittelte Kurve und die gestrichelte Linie die theoretisch berechnete Kurve; 0,1 M NaOH-Lösung bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [28]

Die Wasserstoffkonzentration an der Probenoberfläche der Beladungsseite c_0 kann über Gleichung (22) errechnet werden:

$$c_0 = \frac{j_{\infty} l}{F D} \quad (22)$$

Darin ist c_0 die Oberflächenkonzentration des Wasserstoffs [mol/m^3], j_{∞} die sich einstellende stationäre Stromdichte [A/m^2], D der Diffusionskoeffizient [m^2/s], l die Membrandicke [m] und F die Faradaykonstante [$96485\text{ C}/\text{mol}$]. Der Umrechnungsterm auf ppm wt wird hierbei weggelassen.

Da sich nach Erreichen eines stationären Permeationsstroms auch ein linearer Konzentrationsgradient in der Probe einstellt, können über Gleichung (23) die Mole Wasserstoff pro Flächeneinheit q_0 berechnet werden:

$$q_0 = \frac{c_0 l}{2} \quad (23)$$

c_0 ist die Oberflächenkonzentration des Wasserstoffs [mol/m^3] und l die Membrandicke [m] [28].

Nach dem Abschalten der Beladung kann, wie in Methode 1 erklärt, der Anteil der Fallen über die Abklingkurve und Gleichungen (17) und (18) ermittelt werden.

2.3 Literaturlauswertung von Permeationsdaten

Permeationsmessung ist durch ihren relativ einfachen Aufbau und die Möglichkeit, Diffusionsdaten zu erlangen, ein oft verwendetes Verfahren. Durch die Vielzahl der veränderbaren Parameter ist das Spektrum der ermittelbaren Ergebnisse sehr groß. In diesem Kapitel werden Permeationsergebnisse von ARMCO-Eisen und Stählen näher ausgeführt.

In der Literatur zeigte Zakroczymski [28] das Diffusionsverhalten von einem 1 mm dicken ARMCO-Eisen-Plättchen bei Raumtemperatur und 10 mA/cm² Beladungsstromdichte auf. Die Untersuchungen beinhalten sowohl die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten als auch die Konzentrationsanteile des diffusiblen und in Fallen gebundenen Wasserstoffs. Die Probe wurde mit Palladium beschichtet und in die Permeationszelle nach Devanathan und Stachursky [3] eingebaut, welche mit 0,1 M NaOH gefüllt wurde. Die Messung erfolgte über die Veränderung der Beladungsstromdichte, wodurch ein Diffusionskoeffizient von $D = 7,5 \cdot 10^{-5}$ cm²/s ohne Einfluss der irreversiblen Fallen erhalten wurde. Über Gleichung (22) konnte die Oberflächenkonzentration an der Beladungsseite errechnet werden und mit Gleichung (23) die Mole Wasserstoff pro Flächeneinheit. Unter diesen Bedingungen liefert die Berechnung $2,1 \cdot 10^{-8}$ mol H/cm². Für die Ermittlung des Anteils an reversiblen Fallen wurde nach Abschalten der Beladung auch an der Beladungsseite der Probe ein Potential angelegt, um den effundierenden Wasserstoff an beiden Probenseiten zu detektieren. Mit den Gleichungen (13) und (14) können die theoretischen Kurven berechnet werden und durch die Abweichung von der experimentell ermittelten Kurve kann auf den Anteil des reversiblen Wasserstoffs geschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass fast ausschließlich der Wasserstoff aus reversiblen Fallen effundierte (97,6 %) und lediglich ein geringer Anteil (2,4 %) diffusibler Gitterwasserstoff detektiert wurde. Betrachtet man die Effusion des reversiblen Wasserstoffs näher, wurde festgestellt, dass 88 % an der Eintrittsseite und 12 % davon an der Ausgangsseite die Probe verließen [28].

Addach et al. [30] untersuchte den Einfluss der Temperatur auf die Wasserstoffpermeation in ARMCO-Eisen. Als Prüfdicke wurden Plättchen mit einer Dicke von 1,5 mm gewählt, an denen auf eine Beschichtung mit Palladium verzichtet wurde. Es wurde für die Messung an der Beladungs- und Oxidationsseite 0,1 M NaOH eingefüllt und die Versuche wurden mit einer Beladungsstromdichte von 2 mA/cm² durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass der erreichte konstante Permeationsstrom (steady-state-Wert) mit steigender Temperatur steigt. Mittels time-lag Methode wurden die Diffusionskoeffizienten ausgewertet und ergaben auch einen steigenden Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur. Während Wasserstoff unter

diesen Bedingungen und einer Temperatur von 25 °C einen Diffusionskoeffizienten von $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ besitzt, beträgt der Koeffizient bei gesteigerter Temperatur auf 45 °C, $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [30].

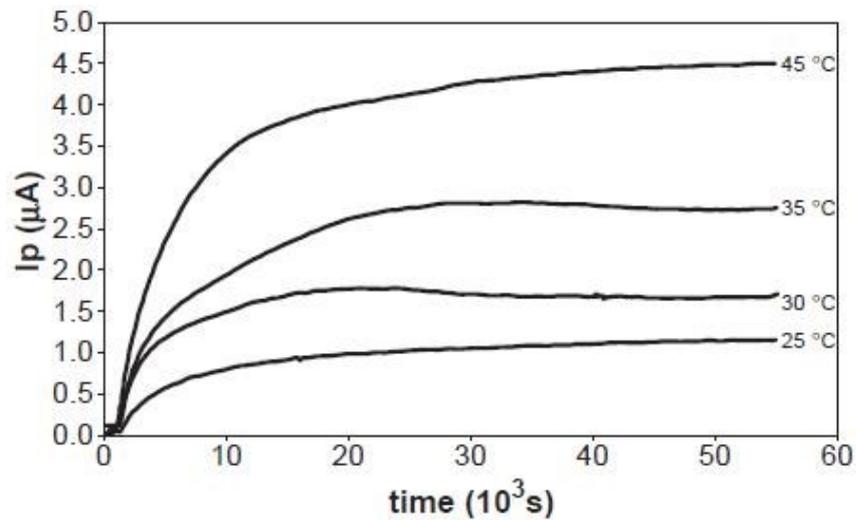


Abbildung 13: Permeationskurven von 1,5 mm dicken ARMCO-Eisen-Plättchen bei unterschiedlichen Prüftemperaturen; Beladungsstromdichte von 2 mA/cm² in einer 0,1 M NaOH-Lösung [30]

Des Weiteren wurde von Addach et al. [31] untersucht, ob die Variation der Plättchendicke eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten in ARMCO-Eisen nach sich zieht. Dazu wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen und mit einer konstanten Prüftemperatur von 25 °C mehrere Plättchendicken (0,5 mm, 1 mm, 1,5 mm, 2 mm) untersucht. In Abbildung 14 wird gezeigt, dass mit gesteigerter Prüfdicke der erreichte steady-state Wert abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt der Diffusionskoeffizient zu. Während bei einer Dicke von 0,5 mm $D_{\text{eff}} = 1,10 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ist, beträgt der Diffusionskoeffizient für die 2 mm dicke Probe $3,49 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die generell niedrigen Werte für die Diffusion sind auf die Bearbeitung zurückzuführen. Durch das mechanische Polieren wird die Mikrostruktur der Probe verändert. Es entsteht unter der Probenoberfläche ein kaltverfestigter Bereich, der die Diffusion durch das Material erschwert. Das Ergebnis des abnehmenden steady-state Wertes ist ein Hinweis dafür, dass mit gesteigerter Dicke auch die Bindungsmöglichkeit von Wasserstoff in Fallen zunimmt. Dies kann mit der gesteigerten Dichte an Korngrenzen als Wasserstofffallen erklärt werden [31].

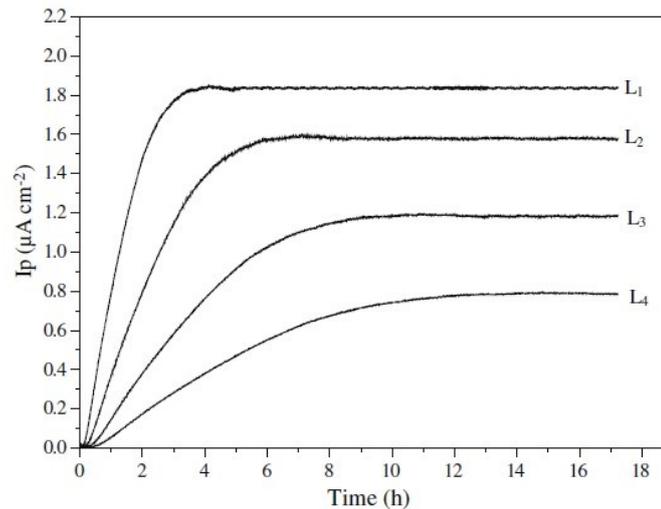


Abbildung 14: Permeationskurven von Eisenplättchen mit unterschiedlichen Dicken: $L_1 = 0,5 \text{ mm}$, $L_2 = 1 \text{ mm}$, $L_3 = 1,5 \text{ mm}$, $L_4 = 2 \text{ mm}$ [31]

Das Diffusionsverhalten von wärmebehandeltem und verformtem ARMCO-Eisen wurde in der Literatur von Kumnick und Johnson [32] untersucht. Die untersuchten Proben wurden für 4 h bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ geglüht und durch Kaltwalzen auf verschiedene Dicken und Verformungsgrade gebracht. Anschließend wurden die Proben bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und höher angelassen und vor der Versuchsdurchführung mit einer dünnen Palladiumschicht versehen. Als Permeationstechnik wurde jene von Devanathan und Stachurski [3] angewandt, als Beladungsmedium $0,1 \text{ M NaOH}$ und ein Beladungsstrom von $1,8 \text{ mA/cm}^2$ gewählt. In Abbildung 15 werden Beladungs- und Entladungskurven von geglühtem ARMCO-Eisen gezeigt und die Reproduzierbarkeit der Kurven wird dargestellt. Diese Reproduzierbarkeit zeigt, dass wiederholtes Beladen keine Fallen induziert oder bestehende vergrößert. Auf der Ordinate wurden die Wasserstoffatome pro cm^2 und Sekunde aufgetragen. Die nummerierten Kurven zeigen die Anzahl der Be- und Entladungswiederholungen [32].

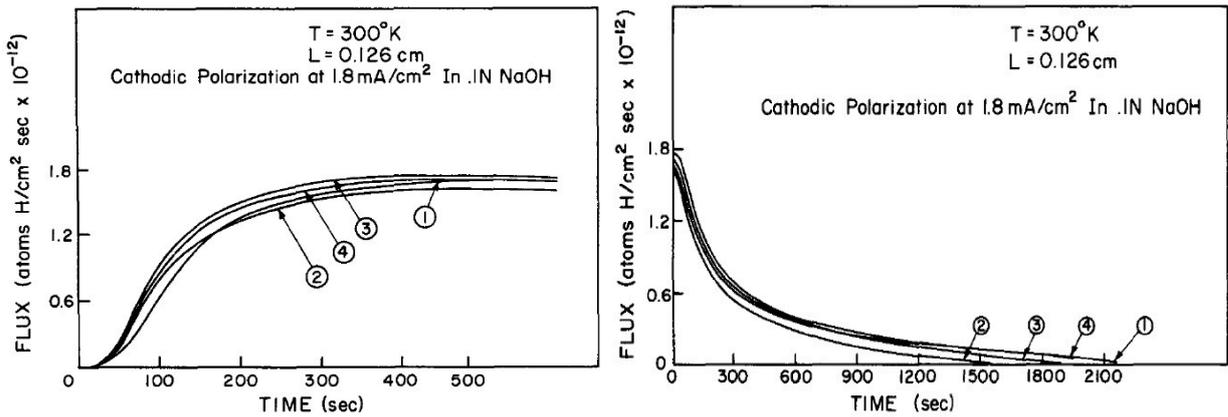


Abbildung 15: Beladungs- und Entladungskurven von geglühtem ARMCO-Eisen bei Raumtemperatur [32]

In weiterer Folge wurden zwei ARMCO-Eisen-Plättchen gleicher Dicke, aber mit unterschiedlichen Bearbeitungsprozessen gegenübergestellt. Das eine wurde verformt und anschließend angelassen, während das zweite Plättchen nur verformt wurde. Aus Abbildung 16 ist ein signifikanter Zeitunterschied sowohl des Anstiegs- als auch des Abfallzeitpunktes der Kurven ersichtlich [32].

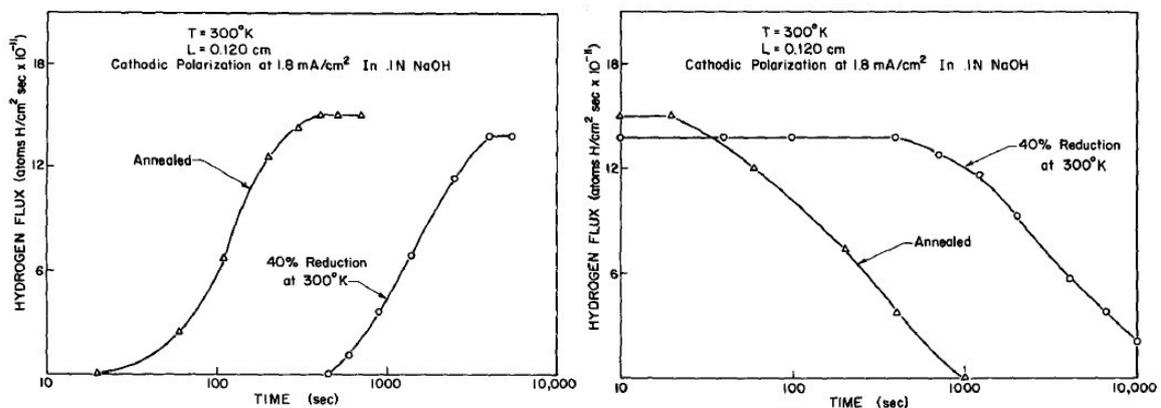


Abbildung 16: Gegenüberstellung der Beladungs- und Entladungskurven von angelassenem und verformtem ARMCO-Eisen bei Raumtemperatur [32]

Man sieht, dass verformtes ARMCO-Eisen einen verzögerten Anstieg und Abfall der Kurven gegenüber dem angelassenen Eisen verzeichnet. Der Grund dafür sind die oft erwähnten Wasserstofffallen. Kumnick und Johnson [32] bezeichnen diese als Fallen Typ 1 und Fallen Typ 2. Fallen Typ 1 können durch Verformung eingebracht werden und sind thermisch stabil. Beispiele dafür sind Mikroporen und Korngrenzen. Diese treten bei verformtem als auch bei

anschließend angelassenem ARMCO-Eisen auf. Der andere Fallentyp, Typ 2, kann durch Verformung eingebracht werden, jedoch verschwinden diese durch Wärmebehandlung. Als Beispiel für Typ 2 wurden Versetzungen genannt. Der Zusammenhang der Fallentypen und der Probendicke ist in Abbildung 17 dargestellt. Verformtes ARMCO-Eisen besitzt beide Fallenarten und auch einen Diffusionskoeffizienten, der sich bei Veränderung der Probendicke nicht ändert. Durch die Wärmebehandlung der verformten Probe nimmt die Fallendichte des Typs 2 ab und ein Einfluss auf die Probendicke wird bemerkbar. Mit steigender Anlasstemperatur steigt auch der Diffusionskoeffizient des Eisens. Jedoch nimmt er wieder mit dem Absenken der Probendicke ab. Somit wird gezeigt, dass die Fallen des Typs 2 einen starken Einfluss auf die sogenannte Dickenanomalie des Diffusionskoeffizienten haben [32].

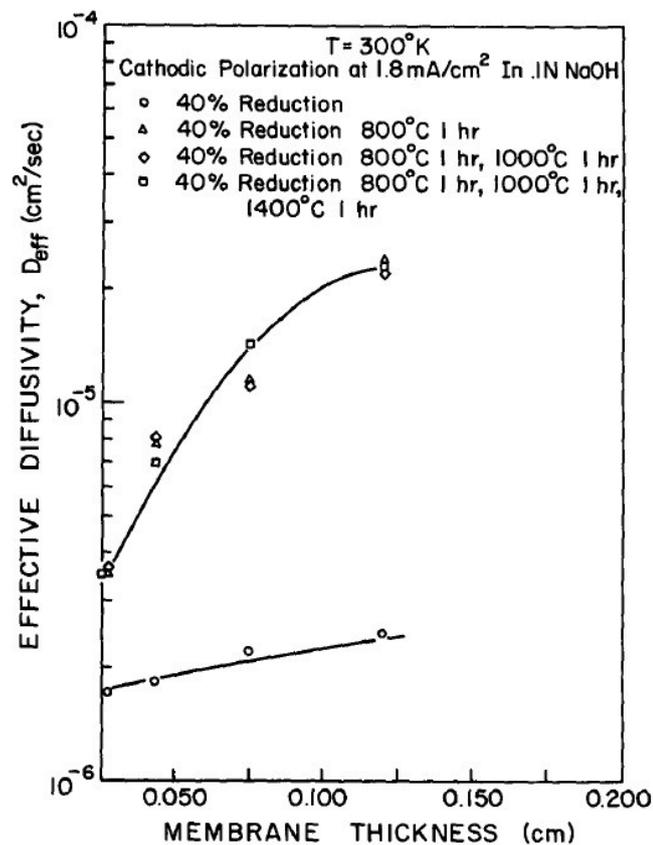


Abbildung 17: Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Plättchendicke und den Bearbeitungsprozessen bei Raumtemperatur [32]

Wird die Verformung gesteigert, ändert sich auch die Fallendichte des Types 2 stark und der effektive Diffusionskoeffizient kann um den Faktor 30 sinken. Beginnt man den Werkstoff wärmezubehandeln, kann man schon bei geringen Anlasstemperaturen die Reduktion der

Typ 2 Fallen beobachten. Messungen ergaben jedoch, dass dies keinen Einfluss auf die Werkstoffhärte oder den elektrischen Widerstand hat. Der Anlassbereich ist komplett unter der Rekristallisationstemperatur. Dies legt nahe, dass diese Fallen nicht im Zusammenhang mit Spannungsfeldern vereinzelter Versetzungen erklärt werden können, sondern auf die Kristallerholung durch Ausheilung und Umordnung von null- und eindimensionalen Gitterbaufehlern zurückzuführen sind. Die Temperaturspanne, in der die Typ 2 Fallen in Form von Versetzungsstrukturen stark ausheilten, lag bereits bei 100-400 °C [32].

3. Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierung der verwendeten Werkstoffe

Als Werkstoff wurde Reineisen (ARMCO-Eisen) gewählt, da es durch seine Reinheit nahezu frei von Verunreinigungen und Legierungselementen ist, die als zusätzliche Wasserstofffallen wirken würden. Das Material wurde vom Erich-Schmid-Institut in Leoben zur Verfügung gestellt. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgelistet. Das Ausgangsmaterial mit einer Korngröße von 60 μm wurde zuerst kaltgewalzt und die einzelnen Proben wurden zur Einstellung verschiedener Korngrößen unterschiedlich wärmebehandelt [33].

Tabelle 2: Chemische Analyse des geprüften ARMCO-Eisen in Gew.% [33]

C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Fe
0,007	0,08	0,008	0,015	0,015	0,01	0,01	0,03	99,815

Die erhaltenen Proben mit den Abmessungen 65 x 30 x 10 mm umfassten drei unterschiedliche Gefügestände, die sich durch unterschiedliche Vorbehandlung einstellten. Da die Proben bereits in einer anderen Arbeit [33] untersucht wurden, waren Daten des Kaltwalzens und der Wärmebehandlung vorhanden. Diese konnten jedoch nicht ohne weitere Untersuchungen den Proben zugeordnet werden. Jeweils ein kleines Stück der Proben wurde für metallographische Untersuchungen abgeschnitten. Aus dem restlichen Material wurden in einem Fertigungsbetrieb, mit Hilfe des Drahterodierverfahrens, Plättchen der Dicke von 1,1 mm angefertigt. Somit ergaben sich die Rohabmessungen 50 x 30 x 1,1 mm für die zu prüfenden ARMCO-Eisen-Plättchen. Ein auf die Prüfdicke von 1 mm geschliffenes und poliertes Probenplättchen ist in Abbildung 18 dargestellt. Zusätzlich wurde für Vorversuche und die Erarbeitung der Auswertungsmethode ARMCO-Eisen verwendet, welches nicht zu den erhaltenen Proben gehörte und von dem keine Details der Vorbehandlung und Mikrostruktur bekannt waren.



Abbildung 18: Geschliffenes und poliertes ARMCO-Eisen-Plättchen mit den Abmessungen 50 x 30 x 1 mm

Um die drei Zustände einwandfrei unterscheiden zu können, wurden zunächst metallographische Schliffe angefertigt. Dazu wurden die Proben eingebettet, geschliffen, poliert und anschließend mittels Nital geätzt. Aus den lichtmikroskopischen Bildern konnten die unterschiedlichen Korngrößen abgeschätzt werden (Abbildung 19). Weiters wurde noch die Härte nach Vickers (HV 1) ermittelt. Nach dem Abgleich der Daten in der veröffentlichten Arbeit [33] konnten die Proben zugeordnet werden. In Tabelle 3 sind alle Parameter zusammengefasst.

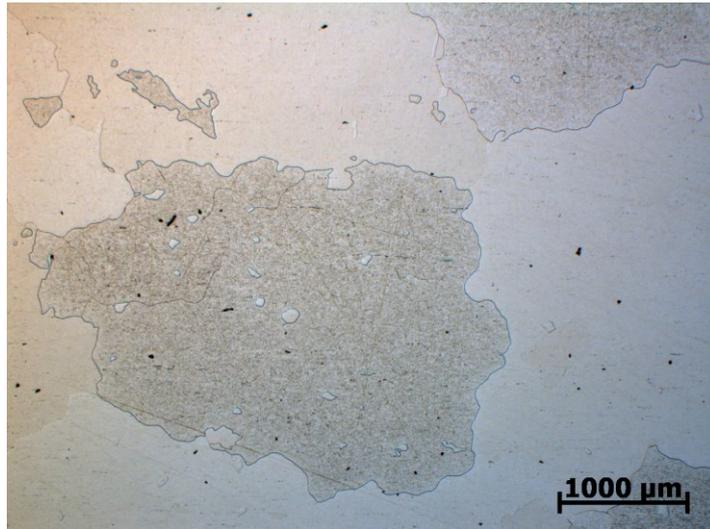
Tabelle 3: Parameter der Vorbehandlung, Festigkeitswerte sowie die Härtewerte der drei Zustände von ARMCO-Eisen

Zustand	Korngröße [μm]	Härte [HV 1]	Kaltumformung [%]	Wärmebehandlung [$^{\circ}\text{C}$] / [h]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	σ_{UTS} [MPa]
Rekristallisiert	3000	70	5	850 / 150	96	221
Geglüht	70	80	75	1000 / 1	150	280
Verformt	10	220	75	keine	770	770

Die Probenbezeichnungen wurden von der Vorbehandlung abgeleitet und für die restliche Diplomarbeit verwendet. In den Diagrammen wurde R für den rekristallisierten, G für den geglühten und V für den verformten Zustand als Abkürzung verwendet. Die einzelnen Plättchen des jeweiligen Zustandes sind mit einer fortlaufenden Nummerierung (R.1, R.2, G.1...) bezeichnet.

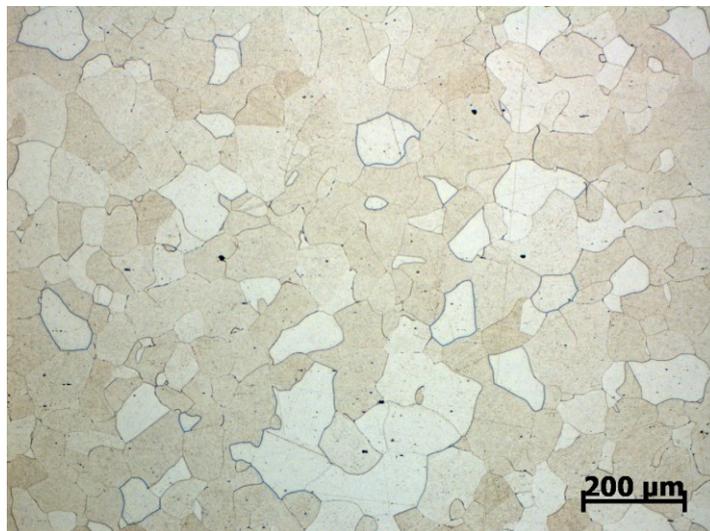
Rekristallisiert

(Kaltumformung 5 %,
Wärmebehandlung 850 °C / 150 h)



Geglüht

(Kaltumformung 75 %,
Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h)



Verformt

(Kaltumformung 75 %)

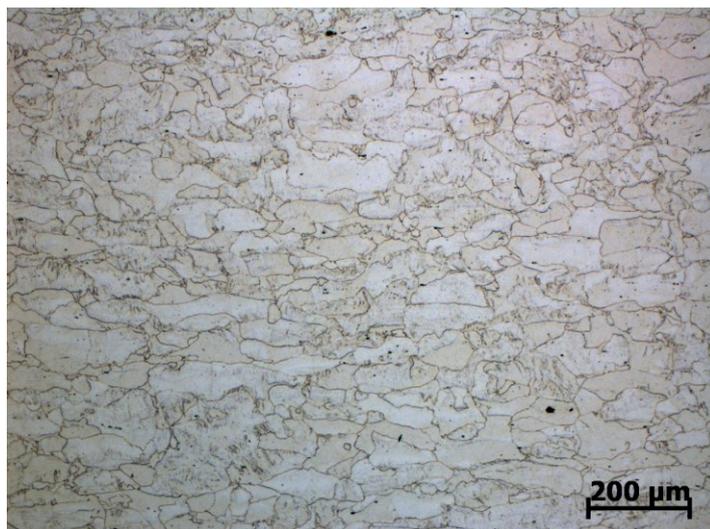


Abbildung 19: Lichtmikroskopaufnahmen der drei Zustände von ARMCO-Eisen

3.2 Permeationsmessung

3.2.1 Probenpräparation und Palladiumbeschichtung

Probenpräparation

Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist eine einheitliche Probenpräparation von großer Bedeutung. Die auf 1,1 mm durch das Drahterodier-Verfahren angefertigten Proben wurden vor der Diffusionsmessung auf die Prüfdicke von 1 mm geschliffen. Mittels SiC-Schleifpapieren der Körnungen 240-1000 wurde eine möglichst von Kratzern befreite Oberfläche hergestellt. Anschließend wurde die Probe in Aceton 10 min gereinigt. Nach Abspülen der Probe mit destilliertem Wasser wurde sie in einem Exsikkator aufbewahrt, um eine Reaktion der Probe mit der Luft zu unterbinden.

Palladiumbeschichtung

Um eine vollständige Oxidation des diffundierenden Wasserstoffs sicherzustellen und eine Rekombination von atomarem Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff zu verhindern, wurde die Probenausgangsseite mit Palladium beschichtet. Um bei jeder Probe die gleiche Schichtdicke zu erhalten, wurden zwei Verfahren getestet.

- **Elektrochemisches Abscheiden**

Da die Probe nur auf einer Seite mit Palladium beschichtet werden musste, wurde auf der anderen Seite eine Schicht mit Acryllack aufgetragen. Die Probenseite wurde vollständig besprüht und dann zur Trocknung für 10 Minuten in den Trockenschrank bei 100°C gelegt. Dieser Vorgang wurde 2-3 Mal wiederholt um sicherzustellen, dass eine dichte Lackschicht besteht. Vor der Beschichtung musste die Probe zunächst gereinigt werden. Dazu wurde das Metallplättchen in eine 1:1 verdünnte Salzlösung getaucht und als Kathode geschaltet. Als Anode diente ein Platinplättchen. Die Stromdichte des Reduktionsvorgangs betrug 16 mA/cm² und unter ständigem Rühren des Elektrolyten bei 270 U/min mittels Rührknochen, wurde die Probe 5 Minuten lang gereinigt. Nachdem die Probe mit destilliertem Wasser abgespült war, konnte mit dem Palladiervorgang begonnen werden. Die Palladiumlösung wurde auf 40 °C erhitzt, die Probe wurde wieder als Kathode geschaltet und als Anode diente erneut ein Platinplättchen. Die Stromdichte des Palladiervorgangs wurde auf 7 mA/cm² eingestellt und das Metallplättchen unter ständigem Rühren bei 280 U/min 8 Minuten lang palladiert. Unter diesen Bedingungen wurde pro Minute eine 0,125 µm dicke Palladiumschicht abgeschieden, wodurch nach 8 Minuten eine Schichtdicke

von etwa 1 μm erreicht wurde. Nach Beendigung des Vorgangs wurde das Plättchen rasch mit destilliertem Wasser abgespült und im Trockenschrank getrocknet. Der Acryllack wurde mit Aceton im Ultraschallbad entfernt, erneut getrocknet und das Metallplättchen anschließend im Exsikkator aufbewahrt.

- **Physical Vapor Deposition (PVD)**

Alternativ dazu wurde eine Beschichtung mittels PVD-Verfahren am Lehrstuhl für funktionale Werkstoffe und Werkstoffsysteme in Leoben durchgeführt. Dazu wurde ein Palladiumtarget in die Beschichtungsanlage JOSEPHINE II eingebaut und der Probenhalter (jeweils 4 Proben pro Beschichtungszyklus) platziert. Der Sputtervorgang wurde bei Raumtemperatur und einem Druck von $3,6 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Kammer durchgeführt. Bei der Beschichtung bildete das Target die negative und das Substrat (ARMCO-Eisen-Probe) die positive Elektrode. Es wurde eine Gleichspannung von ca. 425 V angelegt und als Inertgas Argon in die Beschichtungskammer eingefüllt. Die durch Stoßionisation erzeugten Ar^+ -Ionen wurden durch die angelegte Spannung in Richtung Palladiumtarget beschleunigt und schlugen durch Impulsübertragung Atome aus dem Target, die sich am Substrat niederschlagen konnten. Nach der Versuchsdauer von 40 Minuten war die ARMCO-Eisen-Probe mit einer etwa 1 μm dicken Palladiumschicht versehen. Durch die runden Ausnehmungen im Probenhalter, wurden die Proben auch kreisförmig beschichtet. Die Platzierung der Proben in dem Probenhalter und eine fertige besputterte Probe sind in Abbildung 20 dargestellt.

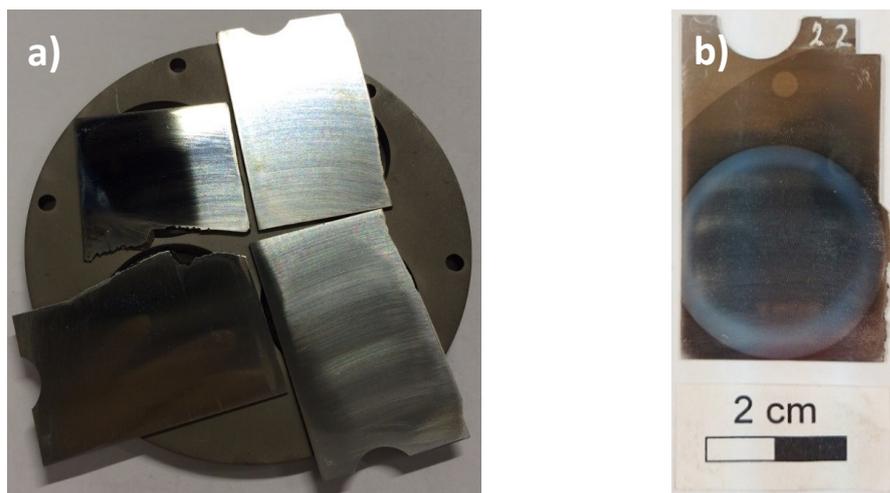


Abbildung 20: a) Platzierung der ARMCO-Eisen-Plättchen in dem Probenhalter
b) ARMCO-Eisen-Plättchen mit einer runden, besputterten Palladiumbeschichtung

3.2.2 Versuchsdurchführung

Eine schematische Darstellung der Diffusionsmeseinrichtung ist in Abbildung 21 dargestellt. Die palladierte Probe wurde zwischen zwei Glaszellen positioniert und mit zwei Plexiglasringen und einer Spannvorrichtung befestigt. Die Öffnung der Plexiglasringe wurde konisch angefertigt, um ein Entweichen von Luftblasen von der Messoberfläche sicherzustellen. Am Berührungspunkt mit der Probe hat die Öffnung des Plexiglasrings einen Durchmesser von 10 mm, welcher auch der Messdurchmesser ist. Die Probenmessfläche auf der Oxidationsseite A_{ox} beträgt dadurch $0,79 \text{ cm}^2$. Als Medium wurde sowohl in der Oxidations- als auch an der Beladungszelle eine $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung verwendet. In die Lösung der Beladungsseite wurde zusätzlich $0,025 \text{ g/l}$ Arsenoxid (As_2O_3) als Rekombinationsgift zugegeben, um ein Rekombinieren des atomaren Wasserstoffs an der Eintrittsseite zu verhindern. Als Gegenelektrode wurde in beiden Zellen Platin und als Bezugslektrode jeweils eine Silber-Silberchlorid-Elektrode mit einer Haber-Luggin-Kapillare verwendet. Die Kapillare wurde vorne mit Agar-Agar leitend verschlossen und mit gesättigter Kaliumchloridlösung befüllt. Die Temperatur beider Zellräume wurde über ein Umwälzthermostat auf $25 \pm 0,5 \text{ °C}$ eingestellt und über die gesamte Dauer des Versuchs konstant gehalten. Um möglichst sauerstofffreie Zellräume sicherzustellen, wurde die Lösung mit Argon begast. Zur Aufzeichnung des Oxidationsstroms und Einstellung eines konstanten Beladungsstroms wurde jeweils ein Potentiostat „Gamry Reference 600“ verwendet. Bevor die eigentliche Diffusionsmessung begann, wurde der Ruhestrom gemessen. Dazu wurde in die Oxidationszelle die $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung eingefüllt und mit Hilfe des Potentiostaten ein Oxidationspotential von $+0,34 \text{ V}$ bezogen auf die Ag/AgCl -Elektrode eingestellt. Die Zelle wurde die ganze Zeit mit Argon begast. Nach Erreichen des Wertes von etwa $0,5 \mu\text{A/cm}^2$ wurde die Beladungszelle mit $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung und dem gelösten $0,025 \text{ g/l As}_2\text{O}_3$ befüllt. Als Beladungsstromdichte wurde entweder 1 mA/cm^2 oder 10 mA/cm^2 angelegt und anschließend die Permeationsmessung gestartet. Nach dem Start wurde ein Anstieg des Oxidationsstroms ersichtlich, der nach einigen Stunden einen konstanten Wert erreichte. Erkennt man, dass dieses Plateau erreicht ist, wird der Beladungsstrom unterbrochen und man kann zu Beginn einen starken Abfall des Oxidationsstroms beobachten. Die entstehende Abklingkurve erreichte nach einiger Zeit einen konstanten Wert, bevor die Probe erneut beladen wurde. Wie bei der ersten Beladung wurde ein Anstieg des Oxidationsstroms beobachtet, der nach einiger Zeit einen konstanten Wert erreichte. Hat man beide Beladungskurven und eine Abklingkurve gemessen und aufgezeichnet, wurde der Versuch beendet und die Probe ausgebaut. Nach dem Ausbau erfolgte noch eine optische Kontrolle der Messoberflächen, bevor die Ergebnisse ausgewertet wurden.

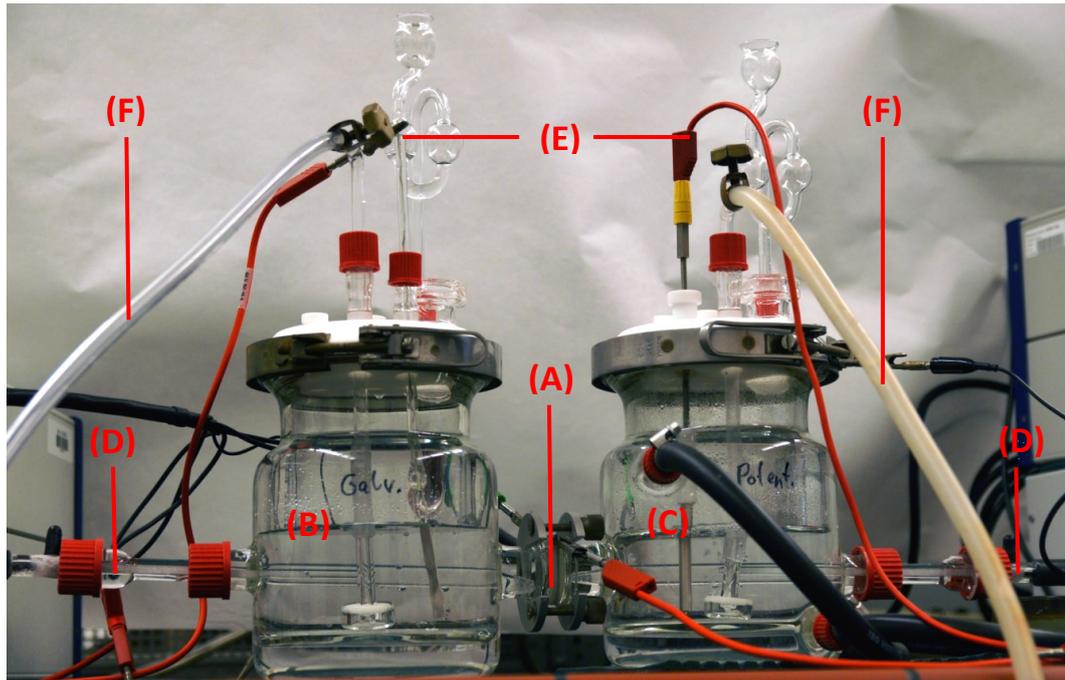


Abbildung 21: Aufbau der Permeationsmesszellen: (A) Probenplättchen, (B) Beladungszelle, (C) Oxidationszelle, (D) Silber-Silberchlorid-Elektrode, (E) Gegenelektrode, (F) Argonbegasung

3.2.3 Auswertung

Ein Teil möglicher Auswertemethoden wurde im Literaturteil unter Punkt 2.2.3 näher ausgeführt. Die Auswertung der Permeationsdaten in dieser Diplomarbeit erfolgte über eine Verknüpfung unterschiedlicher Methoden, wobei sie hauptsächlich an die Auswertung nach Kaesche [8] angelehnt ist. In Abbildung 22 ist eine typische Permeationskurve mit zwei Beladungen und einer Entladung dargestellt.

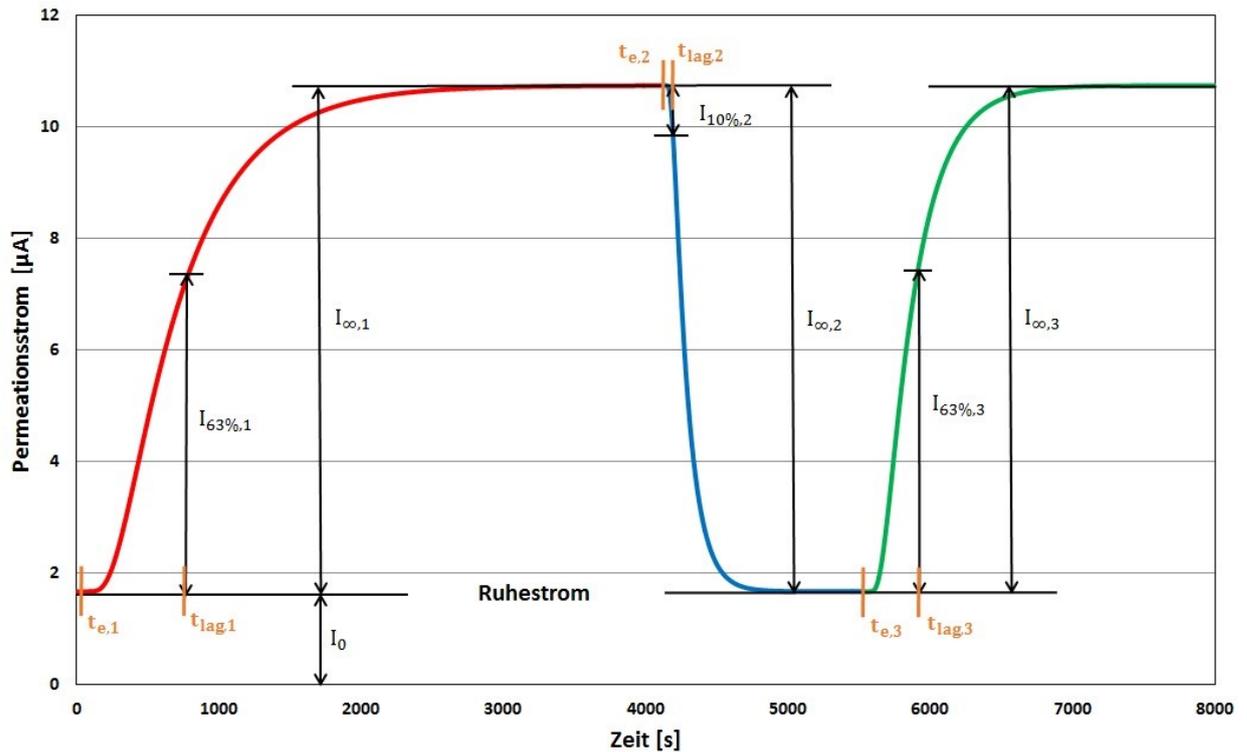


Abbildung 22: Schematische Permeationskurve einer 0,1 cm dicken ARMCO-Eisen-Probe ohne Palladiumbeschichtung mit zwei Beladungs- und einer Entladungskurve

Betrachtet man nun die Kurve getrennt in drei Teilen, zeigt die rote Kurve die erste Beladung, die blaue Kurve die Entladung und die grüne Kurve die zweite Beladung. Von den maximal erreichten Werten des Permeationsstroms jeder Teilkurve, musste der Ruhestrom I_0 abgezogen werden und man erhält für jeden Kurvenabschnitt einen absoluten Stromanstieg bzw. -abfall $I_{\infty,n}$ ($n=1-3$). Durch die prozentuellen Unterteilung dieser steady-state-Werte $I_{\infty,n}$ ($n=1-3$) konnten die jeweiligen time-lag's $t_{e,n}$ ($n=1-3$) ermittelt und mit dem entsprechenden Koeffizienten M , die einzelnen effektiven Diffusionskoeffizienten berechnet werden (Gleichung (24)). Durch Einsetzen der Variablen in Gleichung (25) oder Gleichung (26), konnten die Permeationskurven graphisch dargestellt werden. Der Berechnungsablauf wird nochmal folgendermaßen zusammengefasst:

- Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} [cm^2/s]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{l^2}{M t_{\text{lag}}} \quad (24)$$

Probendicke $l = 0,1 \text{ cm}$

M – Wert: bei 63% von $I_{\infty, n} = 6$

bei 10% von $I_{\infty, n} = 15,3$

t_{lag} der jeweiligen Be- oder Entladungskurve

- Berechnung der theoretischen Anstiegs- und Abklingkurve:

Anstiegskurve:

$$\frac{I(t)}{I_{\infty}} = \frac{2l}{\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4 D_{\text{eff}} t}\right) \quad (25)$$

Abklingkurve:

$$\frac{I(t)}{I_{\infty}} = 1 - \frac{2l}{\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 l^2}{4 D_{\text{eff}} t}\right) \quad (26)$$

$I(t)$	Permeationsstrom zum Zeitpunkt t [μA]
I_{∞}	Steady-state-Permeationsstrom [μA]
l	Probendicke [cm]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient [cm^2/s]
t	Zeit [s]

Die Abklingkurve kann durch den errechneten Diffusionskoeffizienten auch als Beladungskurve dargestellt werden und zum Einschaltzeitpunkt $t_{e,1}$ der ersten Beladungskurve verschoben werden. Die Verschiebung der zweiten Beladungskurve erfolgt auch zum Einschaltzeitpunkt $t_{e,1}$, sodass alle Zeitpunkte auf einen Startwert ($t_e = t_{e,1} = t_{e,2} = t_{e,3}$) verschoben sind und eine Darstellung, wie in Abbildung 23 gezeichnet, entsteht.

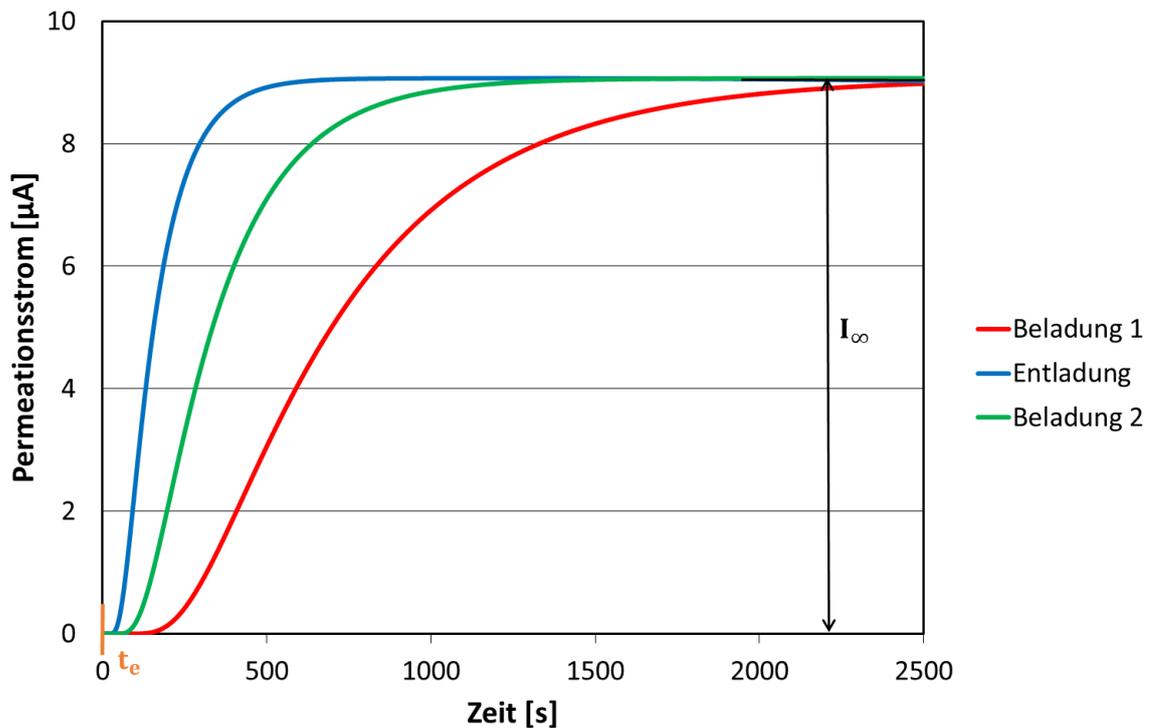


Abbildung 23: Schematische Darstellung der verschobenen Beladungs- und Entladungskurven einer 0,1 cm dicken ARMCO-Eisen-Probe ohne Palladiumbeschichtung auf einen gemeinsamen Anfangszeitpunkt t_e

Um die Messungen verschiedener Proben miteinander vergleichen zu können, müssen die Kurven der einzelnen Versuche normiert werden (Abbildung 24).

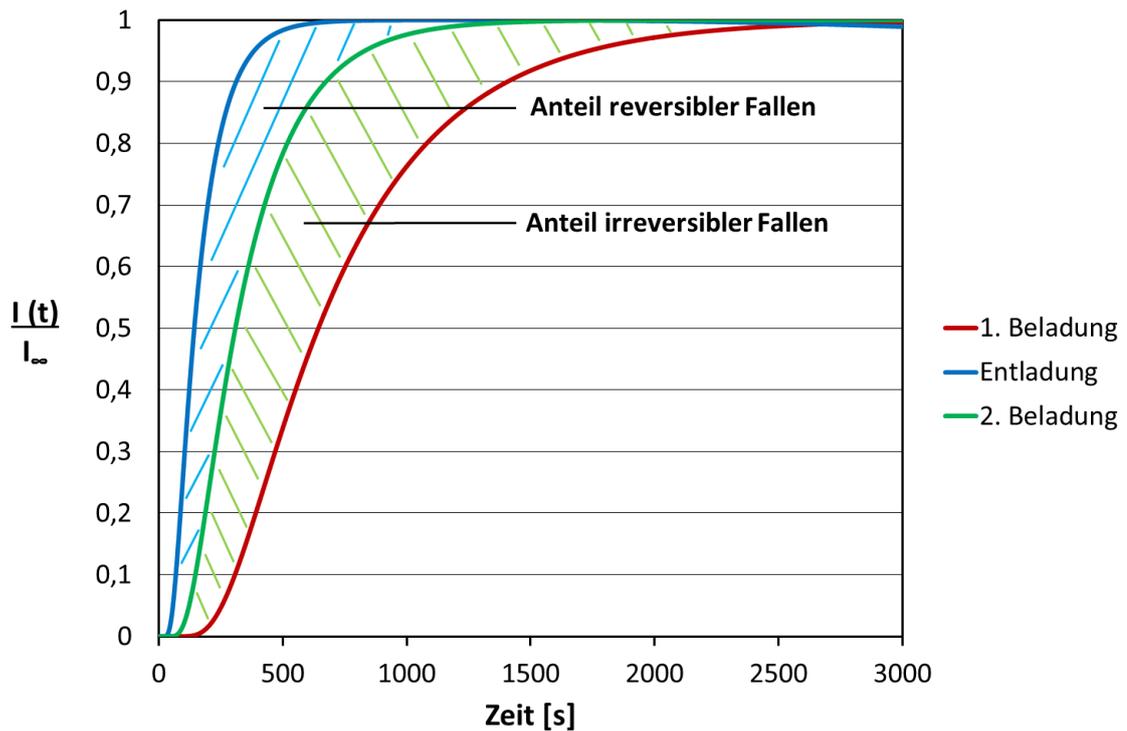


Abbildung 24: Schematische Darstellung der normierten Beladungs- und Entladungskurven einer 0,1 cm dicken ARMCO-Eisen-Probe ohne Palladiumbeschichtung

Die Flächen zwischen den einzelnen Kurven repräsentieren den Anteil der reversiblen und irreversiblen Fallen im Werkstoff. Die grün schraffierte Fläche zwischen roter und grüner Kurve stellt den Anteil der irreversiblen Fallen und die blau schraffierte Fläche zwischen grüner und blauer Kurve den Anteil an reversiblen Fallen dar.

3.3 Zusätzliche Untersuchungen

3.3.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Untersuchungen am REM wurden am Materials Center Leoben (MCL) durchgeführt. Die Proben wurden leitend eingebettet und anschließend poliert. Mit dem REM Auriga der Firma Zeiss SMT wurden Bilder in den Vergrößerungen 300x, 1000x, 3000x und 10000x aufgenommen. Zur Abbildung der Probenoberfläche wurden als Signal sowohl Sekundärelektronen (SE) als auch Rückstreuielektronen (BSE) des Primärelektronenstrahls verwendet. Um einen schärferen Kontrast der einzelnen Körner zu erlangen wurde mittels der Focus Ion

Beam Technik (FIB) ein Ga-Ionenstrahl gezielt über die Probe geführt und so die Oberfläche leicht abgetragen. Wie bei der Elektronenmikroskopie erfolgt die Detektierung durch die an dem Einstrahlpunkt wieder austretenden Elektronen. Um Aufschluss über die Kristallorientierung und Missorientierungen zu bekommen, wurden mit Hilfe der electron back scatter diffraction (EBSD)-Technik Aufnahmen getätigt. Dazu wurde ein repräsentativer Triplepunkt dreier Körner ausgewählt und eine Fläche von 20 μm x 20 μm abgerastert. Durch die farblichen Unterschiede der Darstellung kann auf die verschiedenen Kristallorientierungen geschlossen werden.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die Untersuchungen wurden an der Universitären Service-Einrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (USTEM) der TU Wien durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte mit Hilfe eines Dual Focus Ion Beam, welcher die Folien der drei Zustände auf eine Dicke von ca. 200 nm in Richtung der erfolgenden Diffusion dünnte. Zur Charakterisierung der Strukturen wurden Bilder auf einem Transmissionselektronenmikroskop-FEI TECNAI F20 in den Vergrößerungen 2500x, 7000x, 10000x und 30000x aufgenommen. Die Untersuchung erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und mit Hellfeld-Dunkelfeldaufnahmen wurden die Strukturen sichtbar gemacht. Durch Elektronenbeugung wurde die Neigung verschiedener Kristallgitter untereinander gemessen.

4. Ergebnisse

4.1 Auswertungsmethode

Die aus der Literatur erarbeitete Auswertungsmethode wurde an ARMCO-Eisen getestet, von dem weder Korngröße noch Verformungsgrad bekannt sind. Abbildung 25 stellt die Permeationskurve mit 2 Beladungs- und einer Entladungskurve einer Probe dar, von dem weder Korngröße noch Verformungsgrad bekannt sind. Der Versuchsablauf wurde, wie im Kapitel 3.2.2 ausführlich erklärt, durchgeführt. Es wurde eine Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2 für diese Versuche gewählt. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Daten der Permeationsmessung zusammengefasst.

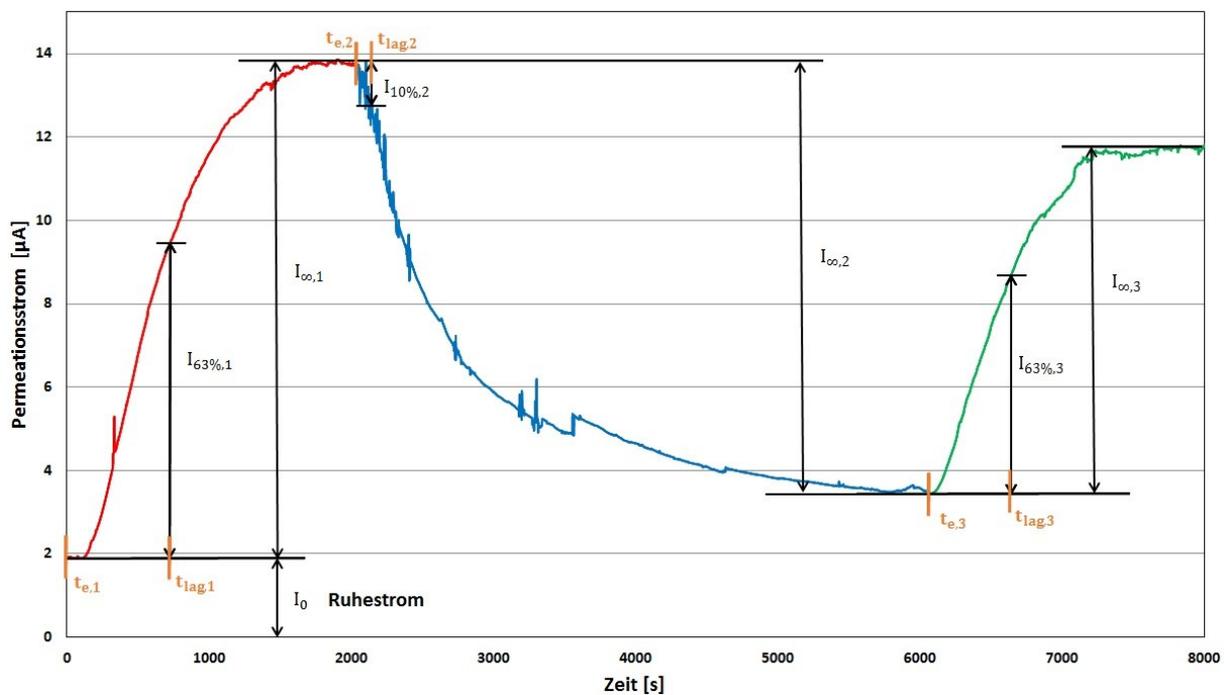


Abbildung 25: Permeationskurve eines ARMCO-Eisen-Plättchens mit $l = 0,1 \text{ cm}$ für die Erprobung der Auswertungsmethode

Tabelle 4: Permeationsdaten eines ARMCO-Eisen-Plättchens mit einer Dicke von $l = 0,1 \text{ cm}$

Teilschritt	I_{∞} [μA]	t_{lag} [s]	D_{eff} [cm^2/s]
1. Beladung	11,88	717	$2,33 \cdot 10^{-6}$
Entladung	8,38	97	$6,74 \cdot 10^{-6}$
2. Beladung	8,09	581	$2,85 \cdot 10^{-6}$

Die einzelnen Kurven wurden, wie im Kapitel 3.2.3 erklärt, zum Zeitpunkt $t_{e,1}$ verschoben, um die Anteile der reversiblen und irreversiblen Fallen abschätzen und errechnen zu können. Abbildung 26 und Abbildung 27 zeigen die verschobenen und normierten Kurven dieser Messung. Zusätzlich gibt die schwarze Kurve die gemessene Kurve der ersten Beladung wieder. Vergleicht man diese mit der berechneten roten Kurve, ist nur eine kleine Abweichung ersichtlich. Diese ist durch den sensiblen Messaufbau und die zahlreichen Randbedingungen, wie zum Beispiel die Begasung, konstante Beladung der Probe mit Wasserstoff, ausreichende Zugabe des Rekombinationsgifts usw. erklärbar.

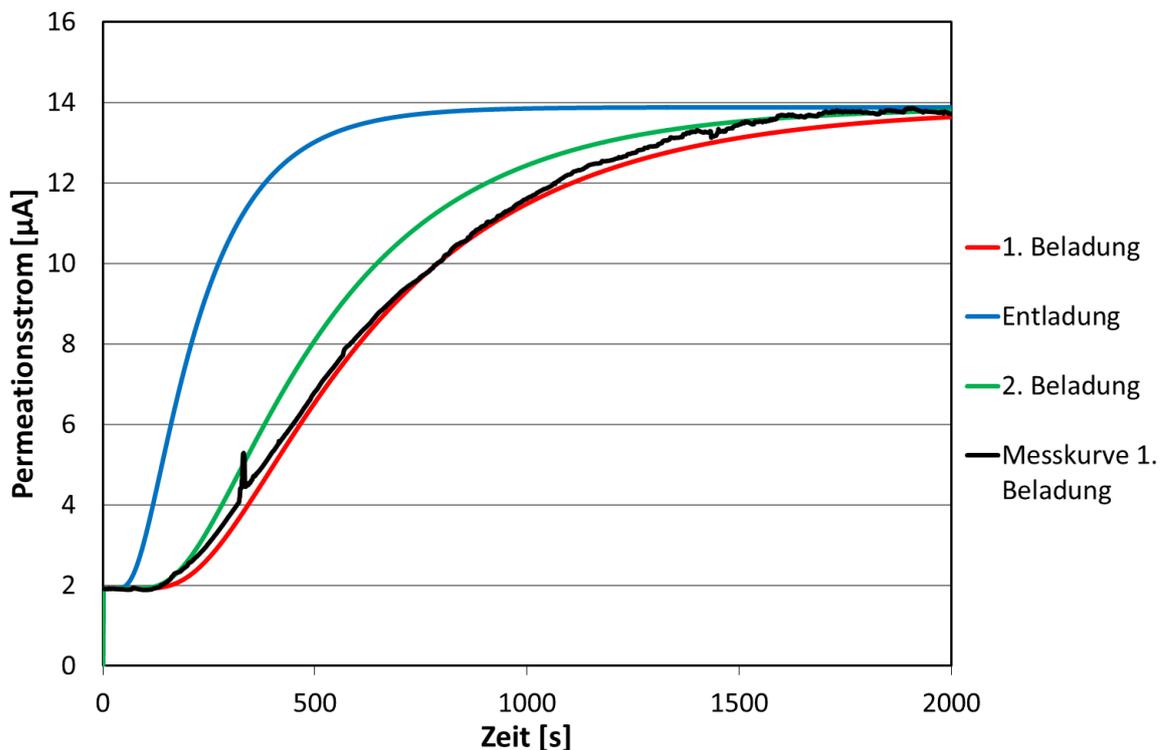


Abbildung 26: Verschobene Permeationsteilkurven eines ARMCO-Eisen-Plättchens mit $l = 0,1$ cm auf den Startwert $t_{e,1}$

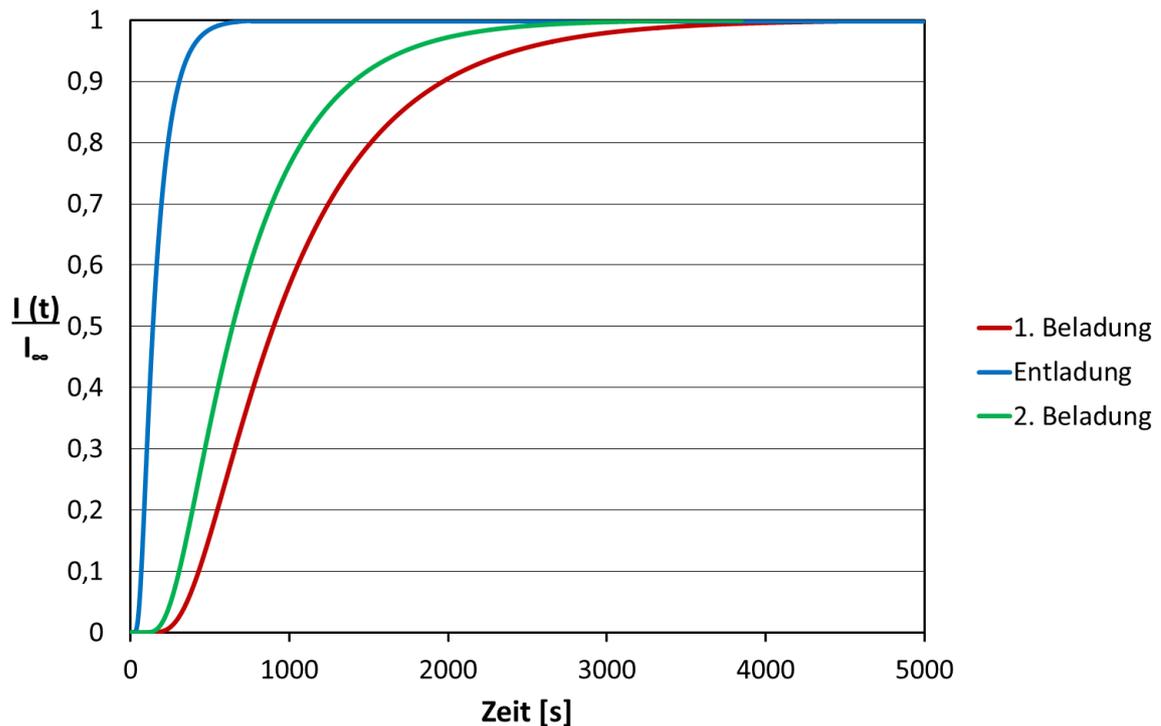


Abbildung 27: Normierte Permeationsteilkurven eines ARMCO-Eisen-Plättchens mit einer Dicke von $l = 0,1\text{cm}$

Die Fläche zwischen der roten und grünen Linie ist wiederum der Anteil der irreversiblen Fallen und die Fläche zwischen der blauen und grünen Kurve jener der reversiblen Fallen. Im Falle des ARMCO-Eisen-Plättchens des Stabmaterials ist der Anteil an reversiblen Fallen (72 %) deutlich größer als jener der irreversiblen Fallen (28 %).

Die Messergebnisse der untersuchten Zustände von ARMCO-Eisen werden für bessere Vergleiche lediglich normiert dargestellt.

4.2 Permeationsmessungen

4.2.1 Versuchsreihe 1

In der ersten Versuchsreihe wurde für die Beladung der Proben eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 gewählt. Durch die Höhe der Beladungsstromdichte dauerten die Versuche ca. 24 h. In den Abbildungen 28-30 sind die normierten Be- und Entladungskurven der Messungen der unterschiedlichen Zustände dargestellt. Zusätzlich sind jeweils unterhalb der Abbildungen die zugehörigen Permeationsdaten tabelliert (Tabellen 5-7).

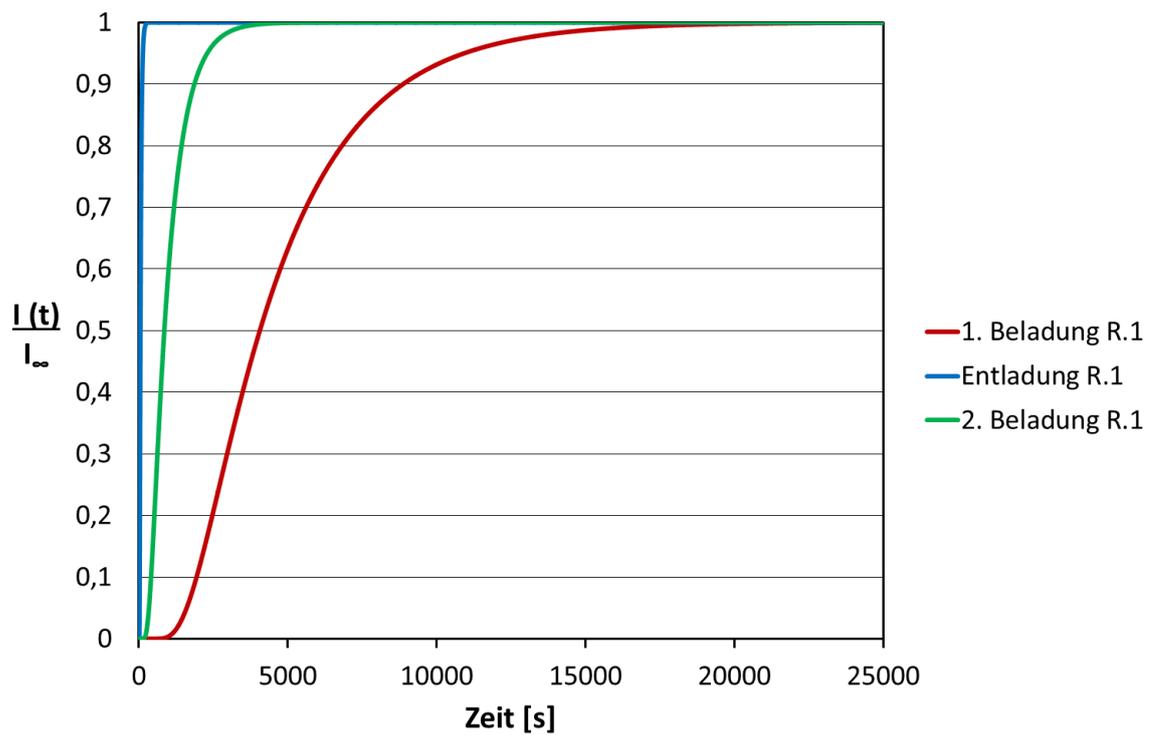


Abbildung 28: Normierte Permeationsmessung eines rekristallisierten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Tabelle 5: Permeationsdaten eines rekristallisierten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	46,34	4875	$3,42 \cdot 10^{-7}$
Entladung	46,43	23	$2,84 \cdot 10^{-5}$
2. Beladung	45,14	1023	$1,63 \cdot 10^{-6}$

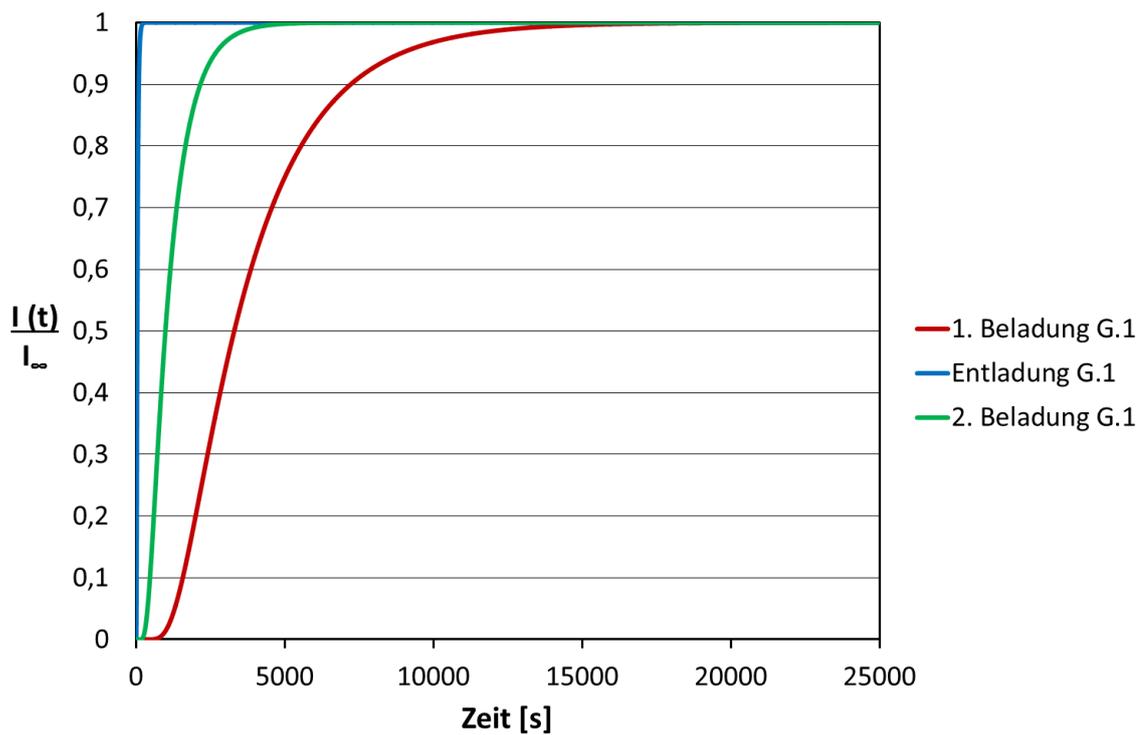


Abbildung 29: Normierte Permeationsmessung eines geglühten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Tabelle 6: Permeationsdaten eines geglühten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	50,13	3970	$4,20 \cdot 10^{-7}$
Entladung	49,97	21	$3,11 \cdot 10^{-5}$
2. Beladung	50,71	1189	$1,40 \cdot 10^{-6}$

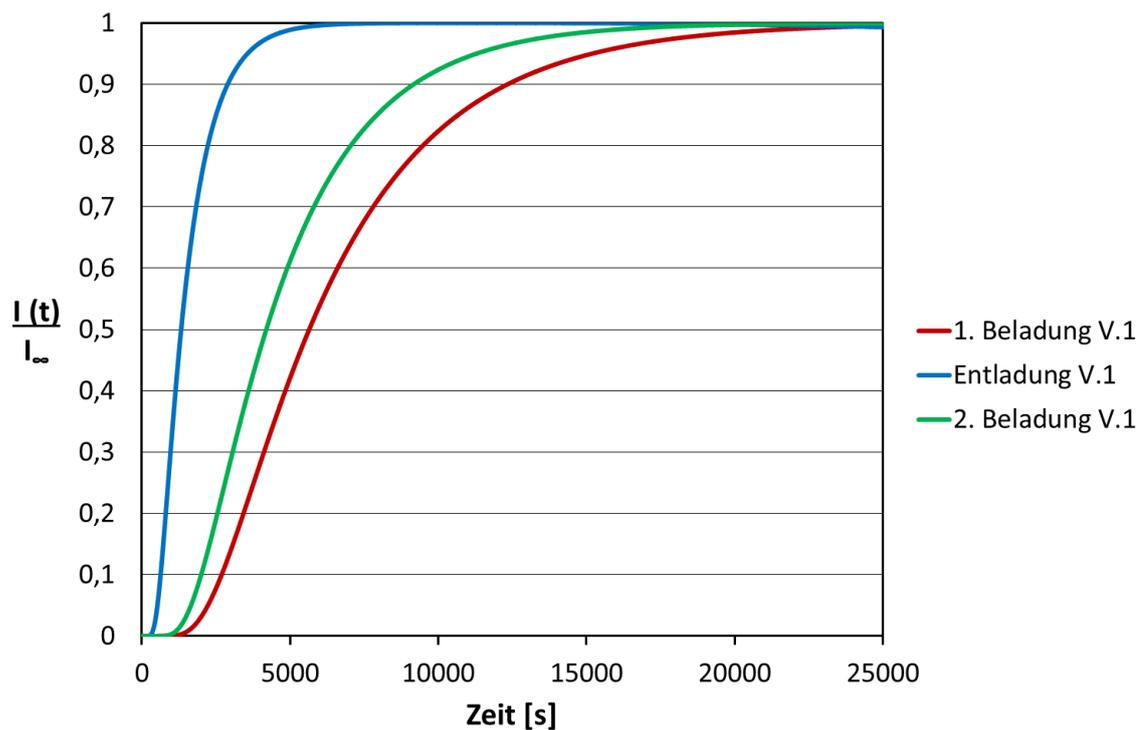


Abbildung 30: Normierte Permeationsmessung eines verformten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Tabelle 7: Permeationsdaten eines verformten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	9,35	6776	$2,46 \cdot 10^{-7}$
Entladung	9,68	621	$1,05 \cdot 10^{-6}$
2. Beladung	9,58	5033	$3,31 \cdot 10^{-7}$

In Abbildung 28 sind die verschobenen normierten Permeationsteilkurven der Messung des grobkörnigen Zustandes dargestellt. Bei Betrachten der Kurven ist ersichtlich, dass die gespiegelte Entladungskurve sofort ansteigt und ihren Maximalwert erreicht, während der Anstieg der beiden Beladungskurven langsamer erfolgt. Der langsamste Anstieg ist bei der ersten Beladung zu beobachten. Betrachtet man in Tabelle 5 die ausgewerteten Permeationsdaten, erfolgte ein maximaler Anstieg von $46 \mu\text{A}$ bei der ersten Beladung bzw. $46 \mu\text{A}$ bei der Entladung und ein Anstieg auf $45 \mu\text{A}$ bei der zweiten Beladung. Der time-lag der beiden Beladungskurven wurde mit 4875 s bei der ersten und 1023 s bei der zweiten Beladung gemessen. Errechnet man sich daraus die effektiven Diffusionskoeffizienten, erhält man für die erste Beladung einen von $3,42 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für die zweite $1,63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Für die Entladungskurve wurde ein D_{eff} von $2,84 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ erhalten, welcher sich durch den rasch erreichten time-lag nach 23 s errechnet. Betrachtet man nun die beiden Flächen, die die Kurven einschließen, kann man auf die Fallenanteile schließen. Der Anteil der irreversiblen Falle in der Probe beträgt 79% und jener der reversiblen Fallen 21% . Nach der Versuchsdurchführung wies die Probenoberfläche an der Beladungsseite keinerlei Auffälligkeiten auf.

Die normierte Auswertekurve des geglähten Zustandes in Abbildung 29 zeigt auch einen raschen Anstieg der gespiegelten Entladungskurve. Die beiden Beladungskurven zeigen wieder Anstiegskurven, die nach der Entladungskurve erfolgten. In Tabelle 6 sind die relevanten Messergebnisse angegeben. Die maximal erreichten Permeationsströme liegen bei ca. $50 \mu\text{A}$ im steady-state-Zustand. Während bei der ersten Beladung der time-lag knapp 4000 s dauerte bis 63% des steady-state-Wertes erreicht waren, wurde dieser Zeitpunkt bei der zweiten Beladung bereits nach 1189 s erzielt. Dies ergibt des Weiteren für die erste Beladung einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $4,20 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für die zweite Beladung einen D_{eff} von $1,40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei der Entladungskurve wurde durch die rapide Effusion des Wasserstoffs nach 21 Sekunden der 10-prozentige Wert des steady-state-Wertes der Entladung erreicht und ein Diffusionskoeffizient von $3,11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnet. Die Auswertung der prozentuellen Fallenunterteilung ergab bei dieser geglähten Probe einen Anteil von 70% an irreversiblen und von 30% an reversiblen Fallen. Bei der optischen Betrachtung der Messfläche wurden keinerlei Auffälligkeiten festgestellt.

Abbildung 30 zeigt die normierten Permeationsteilkurven der Messung des verformten Zustandes. Hier weist die gespiegelte Entladungskurve einen leicht verzögerten Anstieg auf, jedoch erfolgt er noch viel früher als der Anstieg der beiden Beladungskurven. Die in Tabelle 7 angeführten Permeationsdaten zeigen für alle 3 Teilkurven relativ geringe steady-state-Werte von in etwa $10 \mu\text{A}$. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Messung, sieht man, dass der Zeitpunkt, an dem die beiden Beladungskurven 63% des maximalen

Permeationsstroms erreichten, nicht stark voneinander abweicht. Der time-lag der ersten Beladung war nach 6776 s erreicht und jener der zweiten Beladung nach 5033 s. Somit ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $2,46 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die erste und $3,31 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die zweite Beladung. Der time-lag der Entladungskurve in der verformten Kurve wurde erst nach 621 s erreicht und daraus lässt sich ein D_{eff} von $1,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnen. Über die Flächenauswertung der Kurven kann nun ein Anteil von 33 % an irreversiblen und 67 % an reversiblen Fallen angegeben werden. Nach dem Ausbau der Probe wurde die Messoberfläche der Beladungsseite überprüft und eine Vielzahl von Blasen entdeckt, welche als HIC bzw. HIB (hydrogen induced blistering) identifiziert wurden.

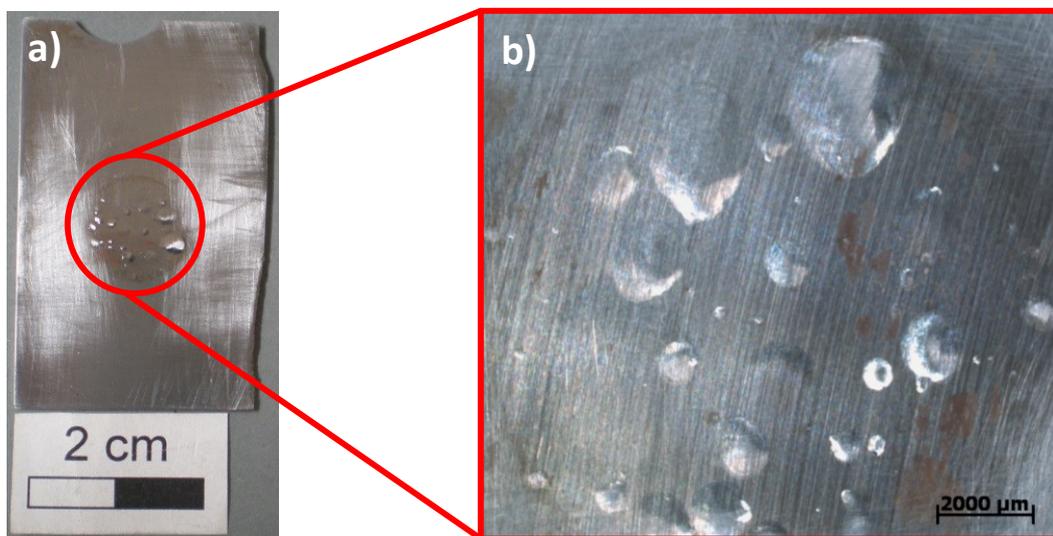


Abbildung 31: a) Aufnahme der verformten Probe (Kaltumformung 75 %) nach erfolgtem Permeationsversuch b) Stereomikroskopische Vergrößerung der aufgetretenen HIB-Blasen an der Messoberfläche der verformten ARMCO-Eisen-Probe

4.2.2 Versuchsreihe 2

Da in der ersten Versuchsreihe in der verformten Probe HIB auftrat, wurde für die zweite Versuchsreihe die Beladungsstromdichte auf $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ verringert. Dadurch verlängerte sich auch die Versuchsdauer auf ca. 40 h. In den Abbildungen 32-34 sind die normierten Be- und Entladungskurven der Messungen der unterschiedlichen Zustände dargestellt. Zusätzlich sind jeweils unterhalb der Abbildungen die zugehörigen Permeationsdaten tabelliert (Tabellen 8-10).

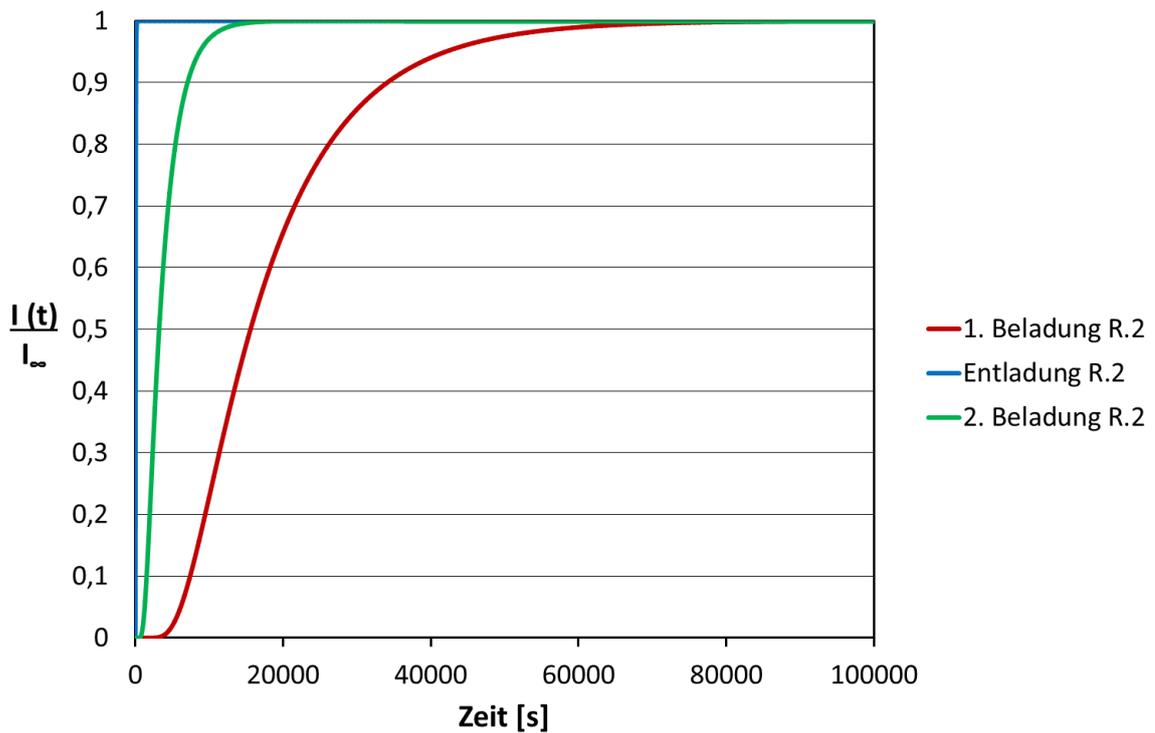


Abbildung 32: Normierte Permeationsmessung eines rekristallisierten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Tabelle 8: Permeationsdaten eines rekristallisierten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	46,74	18710	$9,41 \cdot 10^{-8}$
Entladung	36,41	22	$2,97 \cdot 10^{-5}$
2. Beladung	27,84	3889	$4,29 \cdot 10^{-7}$

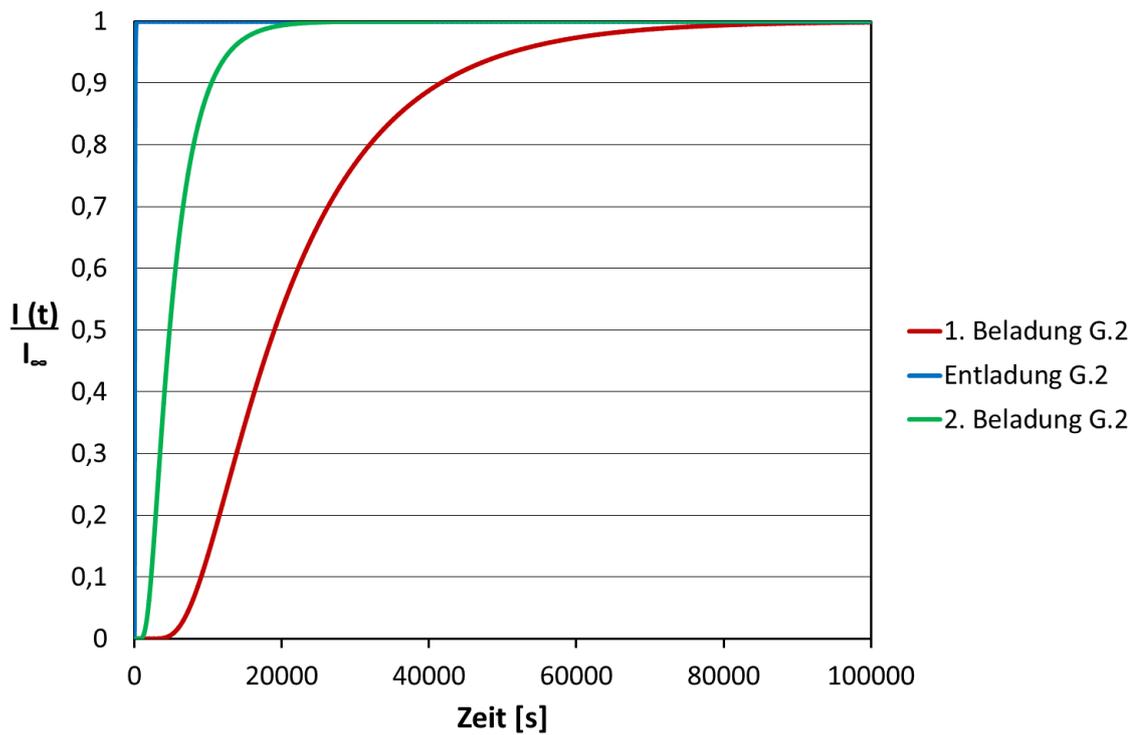


Abbildung 33: Normierte Permeationsmessung eines geglühten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Tabelle 9: Permeationsdaten eines geglühten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	37,95	24402	$6,80 \cdot 10^{-8}$
Entladung	37,22	30	$2,18 \cdot 10^{-5}$
2. Beladung	18,12	5754	$2,92 \cdot 10^{-7}$

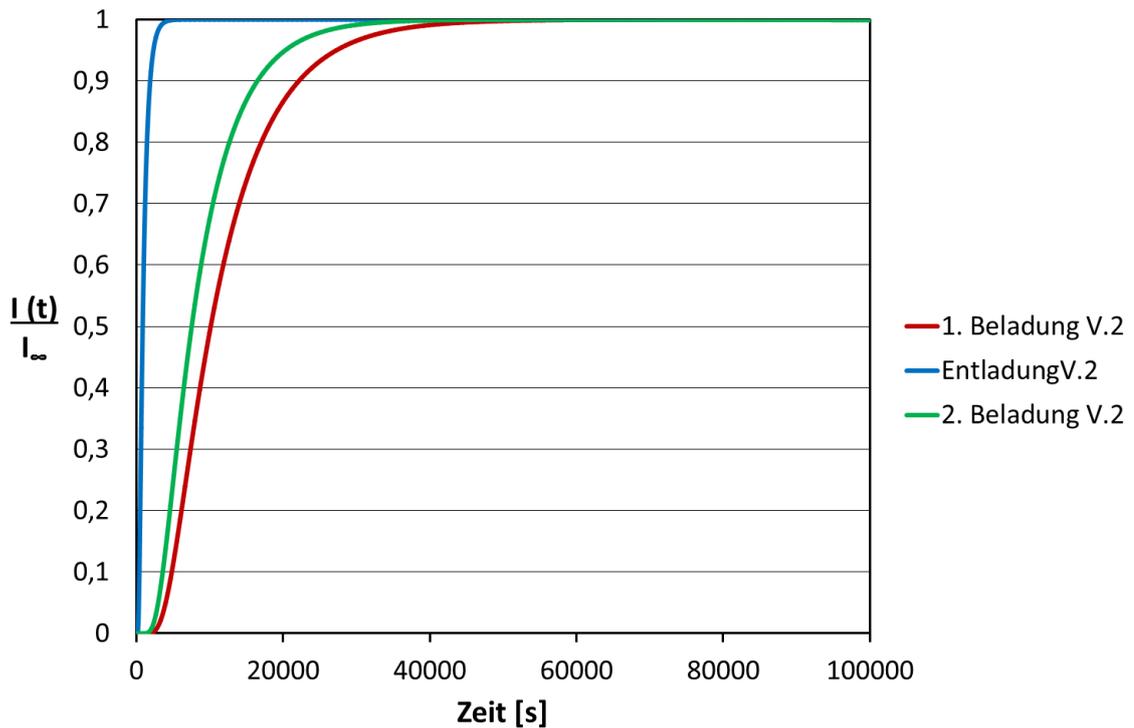


Abbildung 34: Normierte Permeationsmessung eines verformten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Tabelle 10: Permeationsdaten eines verformten ARMCO-Eisen-Plättchens (Kaltumformung 75 %) mit einer Dicke von $l = 0,1$ cm, gemessen mit einer Beladungsstromdichte von 1 mA/cm^2

Teilschritt	$I_{\infty} [\mu\text{A}]$	$t_{\text{lag}} [\text{s}]$	$D_{\text{eff}} [\text{cm}^2/\text{s}]$
1. Beladung	35,59	12141	$1,37 \cdot 10^{-7}$
Entladung	34,56	405	$1,61 \cdot 10^{-6}$
2. Beladung	30,60	9080	$1,84 \cdot 10^{-7}$

Die normierten Permeationsteilkurven der zweiten rekristallisierten Probe sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Kurve der ersten Beladung weist im Gegensatz zu der zweiten Beladung einen stark verzögerten Anstieg auf und braucht somit zum Erreichen des steady-state-Wertes am längsten. Die gespiegelte Entladungskurve zeigt einen sehr schnellen Anstieg, sodass sie fast parallel zur Ordinate ansteigt. In Tabelle 8 sind die Permeationsdaten dieser Messung angegeben. Vergleicht man die maximal erreichten Permeationsströme der ersten und zweiten Beladung, sieht man einen großen Unterschied. Während die erste Beladung einen steady-state von $46,74 \mu\text{A}$ erreichte, ist jener der zweiten Beladung $27,84 \mu\text{A}$ und jener der Entladung $36,41 \mu\text{A}$. Die aus der Messung erhaltenen Werte der time-lag's zeigen auch die starke Abweichung voneinander wie die steady-state-Werte. Der Anteil von 63 % des maximalen Permeationsstroms der ersten Beladung wurde nach 18710 s erreicht und führte zu einem Diffusionskoeffizienten von $9,41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die zweite Beladung erreichte diesen Zeitpunkt nach 3889 s und daraus ergibt sich ein D_{eff} von $4,29 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der 10-prozentige Anteil des steady-state-Wertes der Effusion wurde bereits nach 22 s erreicht und somit ein Koeffizient von $2,97 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnet. Bei der Berechnung der Fallenanteile kommt man auf eine Verteilung von 78 % irreversibler und 22 % reversibler Fallen. Die Messoberfläche wies weder an der Beladungs- noch an der Oxidationsmessfläche Auffälligkeiten auf.

Abbildung 33 zeigt die normierten, verschobenen Permeationsteilkurven der zweiten Messung des geglähten Zustandes. Die Kurven weisen ein ähnliches Anstiegsverhalten wie die Kurven der rekristallisierten Probe auf. Das Muster mit der langsamen ersten Beladungskurve und der schnellen Entladungskurve ist auch hier ersichtlich. In Tabelle 9 sind die Daten dieser Permeationsmessung aufgelistet. Die maximal erreichten Permeationsströme weisen starke Abweichungen voneinander auf. Während die erste Beladung den steady-state-Wert bei $37,95 \mu\text{A}$ erreichte, war bei der zweiten Beladung dieser schon bei ca. $18 \mu\text{A}$ erreicht. Dieser Größenunterschied der Werte wird auch bei den erreichten time-lag's ersichtlich. 63 % des erreichten steady-state-Wertes waren bei der ersten Beladung nach 24402 s erreicht, jene der zweiten Beladung nach 5754 s. Dies ergibt nach der Berechnung die Diffusionskoeffizienten $6,80 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die erste und $2,92 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die zweite Beladung. Die Entladungskurve erreichte nach dem Abschalten der Beladung die 10 % des erreichten steady-state Wertes nach 30 Sekunden und daraus lässt sich ein D_{eff} von $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnen. Aus den beiden Flächen zwischen den Kurven ergab sich eine Fallenverteilung von 76 % irreversiblen und 24 % reversiblen Fallen. Die optische Kontrolle nach dem Ausbau der Probe erfolgte ohne Auffälligkeiten.

In Abbildung 34 sind die normierten Be- und Entladungskuren der zweiten Messung des verformten Zustandes von ARMCO-Eisen dargestellt. Die Kurven liegen eng beisammen,

wobei auch wieder die erste Beladung den langsamsten und die Entladung den schnellsten Anstieg aufweist. Tabelle 10 gibt die Permeationsdaten des Versuchs wieder. Die erzielten konstanten Permeationsströme reichen von 30-35 μA und weichen so leicht voneinander ab. Die Zeitpunkte, an denen die time-lag's erreicht wurden, sind bei der ersten Beladung nach 12141 s und bei der zweiten Beladung nach 9080 s. Der 10-prozentige Wert des steady-state-Wertes der Entladung wurde erst nach 405 Sekunden erreicht. Die daraus errechneten Diffusionskoeffizienten sind für die beiden Beladungskurven $1,37 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $1,84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, jener der Effusion $1,61 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Flächenberechnung der Fallen zeigt im Unterschied zu den beiden wärmebehandelten Proben einen höheren Anteil an reversiblen Fallen (72 %) als an irreversiblen Fallen (28 %). Nach dem Versuchsende wurde die Mesooberfläche an der Beladungsseite näher begutachtet und es wurde wieder das Auftreten von HIB-Blasen festgestellt.

4.3 Zusätzliche Untersuchungen

4.3.1 REM-Untersuchungen

In den Abbildungen 35 und 36 werden die REM-Aufnahmen der 3 Zustände in aufsteigender Vergrößerung gegenübergestellt. Während, wie aus Abbildung 35 ersichtlich, der geglühte Zustand ein Gefüge mit Rekristallisationsansätzen zeigt, ist im grobkörnigen Zustand bereits ein ausgeprägtes Rekristallisationsgefüge vorhanden. Beim Betrachten des verformten Zustandes sind sehr ausgeprägte längsgerichtete zeilige Bereiche erkennbar, die durch Korngrenzen unterbrochen werden. Im grobkörnigen und geglühten Zustand sind die Körner in Graustufen einheitlich schattiert, während die verformte Probe in den Körnern verschiedene Grautöne besitzt. Ein einheitlicher Grauton im Korn weist auf ein unverformtes Gefüge hin, welches bei der verformten Probe nicht der Fall ist. Die unterschiedliche Schattierung der Körner gibt ihre unterschiedlichen Kristallorientierungen wieder.

In Abbildung 36 wurde ein repräsentativer Triplepunkt von drei Körnern der Proben ausgesucht und bis auf das 10000-fache vergrößert. Der rekristallisierte und geglühte Zustand weisen außer kleinen Oxideinschlüssen keine Auffälligkeiten auf. An den Korngrenzen sind keinerlei Ausscheidungen zu erkennen. Betrachtet man die Aufnahme des verformten Zustandes in Abbildung 36 e), sieht man kornübergreifende Graustufen, sodass ein Teil der Korngrenzen nur mehr schwer erkennbar ist.

In Abbildung 37 wird die Kristallmissorientierung der einzelnen Körner zueinander durch zwei Methoden dargestellt, welche durch die electron backscatter diffraction (EBSD)-Technik

aufgenommen wurden. Abbildung 37 a) c) und e) wurde über die Grain oriented spread-Methode ausgewertet, in der aus den Orientierungen der Körner ein Mittelwert errechnet und anschließend die Abweichung einzelner Körner von diesem Wert farblich dargestellt wird. Wie durch den einheitlichen blauen Farbton gekennzeichnet, sieht man, dass die Orientierungen der Körner in der grobkörnigen und geglühten Probe nur leicht von dem gemittelten Wert abweichen. In der verformten Probe erkennt man durch die farbliche Vielfalt eine starke Abweichung vom errechneten Mittelwert (Abbildung 37 e)). Der weinrot eingefärbte Bereich zeigt eine Abweichung von 7-16°.

Abbildung 37 b) d) und f) stellt die Häufigkeit aller Kristallrichtungen bezogen auf eine probenfeste Raumrichtung dar. Die Einfärbungen der Probe verglichen mit dem stereographischen Standarddreieck zeigen die unterschiedlichen Kristallrichtungen an. Während der grobkörnige Zustand in den drei dargestellten Körnern eine bevorzugte Kristallrichtung farblich illustriert, weist der geglühte Zustand in jedem Korn eine andere Orientierung auf. Der verformte Zustand besitzt eine Vielzahl verschiedenster Kristallorientierungen, die durch die starke Verformung auch innerhalb des Kornes eine veränderte Orientierung einnehmen können.

4.3.2 TEM-Untersuchungen

Um einen tieferen Einblick in die Mikrostruktur der drei Zustände von ARMCO-Eisen zu bekommen, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt.

In den Abbildungen 38 und 39 sind die drei Zustände in steigender Vergrößerung gegenübergestellt. Die 2500x Vergrößerung der rekristallisierten Probe in Abbildung 38 a) zeigt, dass für die nähere Charakterisierung des Zustandes nur der Bereich in der linken oberen Ecke zu gebrauchen ist, da die restliche Probe durch Spannungstreifen nicht auswertbar ist. Bei der gleichen Vergrößerung sieht man bei der geglühten Probe auf der rechten Seite der Probe einen unscharfen Bereich (Abbildung 38 c)), der durch Kippung der Probe entstand und auch nicht auswertbar ist. Der verformte Zustand zeigt in dieser Vergrößerung die bereits in den REM-Aufnahmen beobachteten längsgerichteten Bereiche.

Bei höheren Vergrößerungen (Abbildung 38 b) d) f) und Abbildung 39) ist eine genauere Charakterisierung der Gefüge möglich. Der rekristallisierte und geglühte Zustand weist nur wenige schwarze Bereiche auf, die eine Ansammlung von Versetzungen bedeuten. Bei der geglühten Probe ist die dargestellte Ansammlung breiter als bei der rekristallisierten Probe (Abbildung 38 d)). Durch Beugungsbilder wurde die Verschiebung der Kristallgitter untereinander nachgemessen und ergaben Abweichungen von 1-2° zueinander, was auf

gebildete Subkörner schließen lässt. Der verformte Zustand weist schon bei niedrigeren Vergrößerungen sehr viele schwarze Bereiche auf, was ein Hinweis für hohe Versetzungsansammlungen ist.

Abbildung 39 b) d) und e) stellt die 3 Zustände in der 30000-fachen Vergrößerung gegenüber. Hier ist der Unterschied am besten ersichtlich, dass die Dichte der Versetzungen bei der verformten Probe am größten ist. Hingegen besitzen rekristallisierte und geglühte Proben bei dieser Vergrößerung größere Bereiche die fast versetzungsfrei sind.

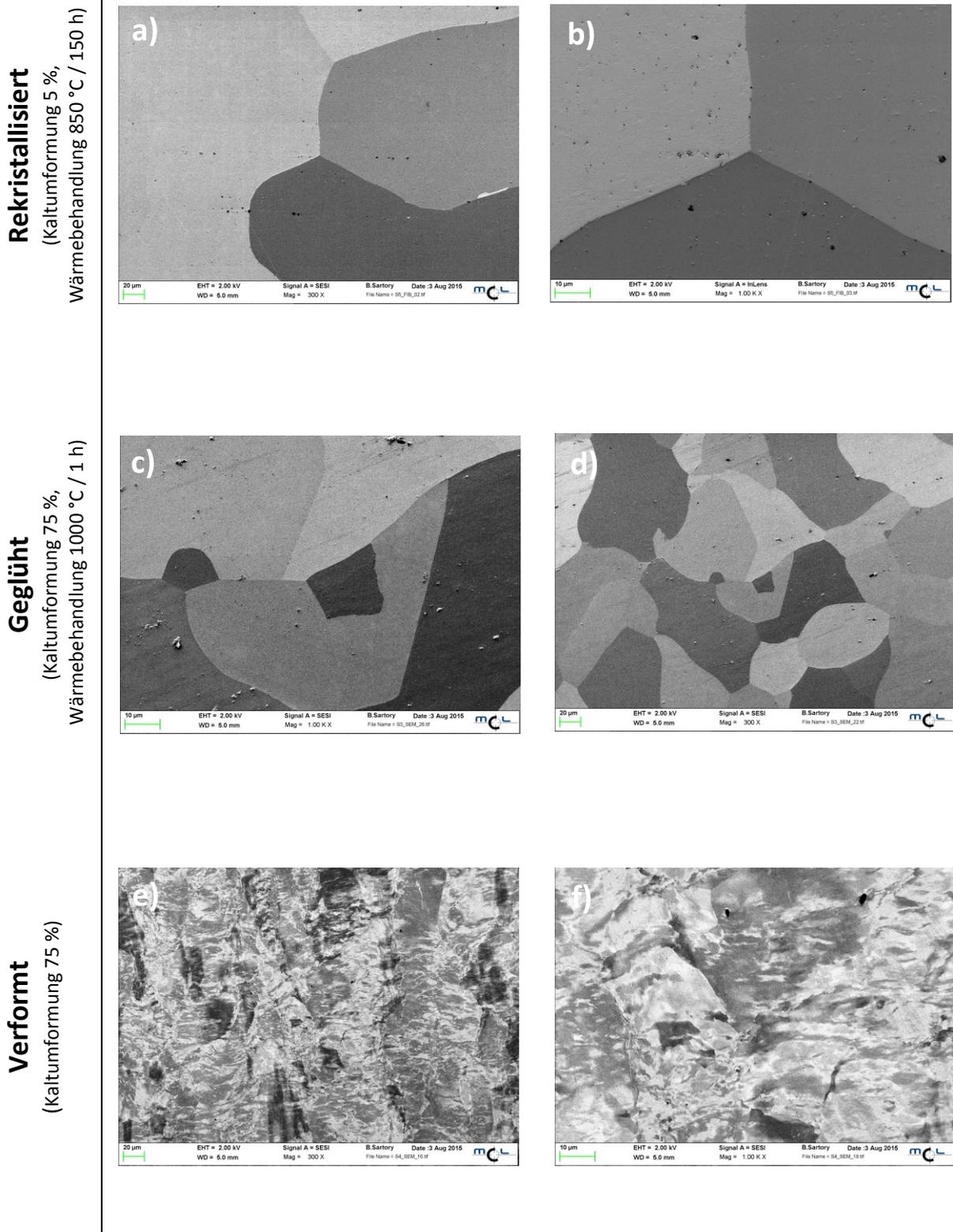


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der drei Zustände von ARMCO-Eisen mit a) c) d) 300x - und b) d) f) 1000x Vergrößerung

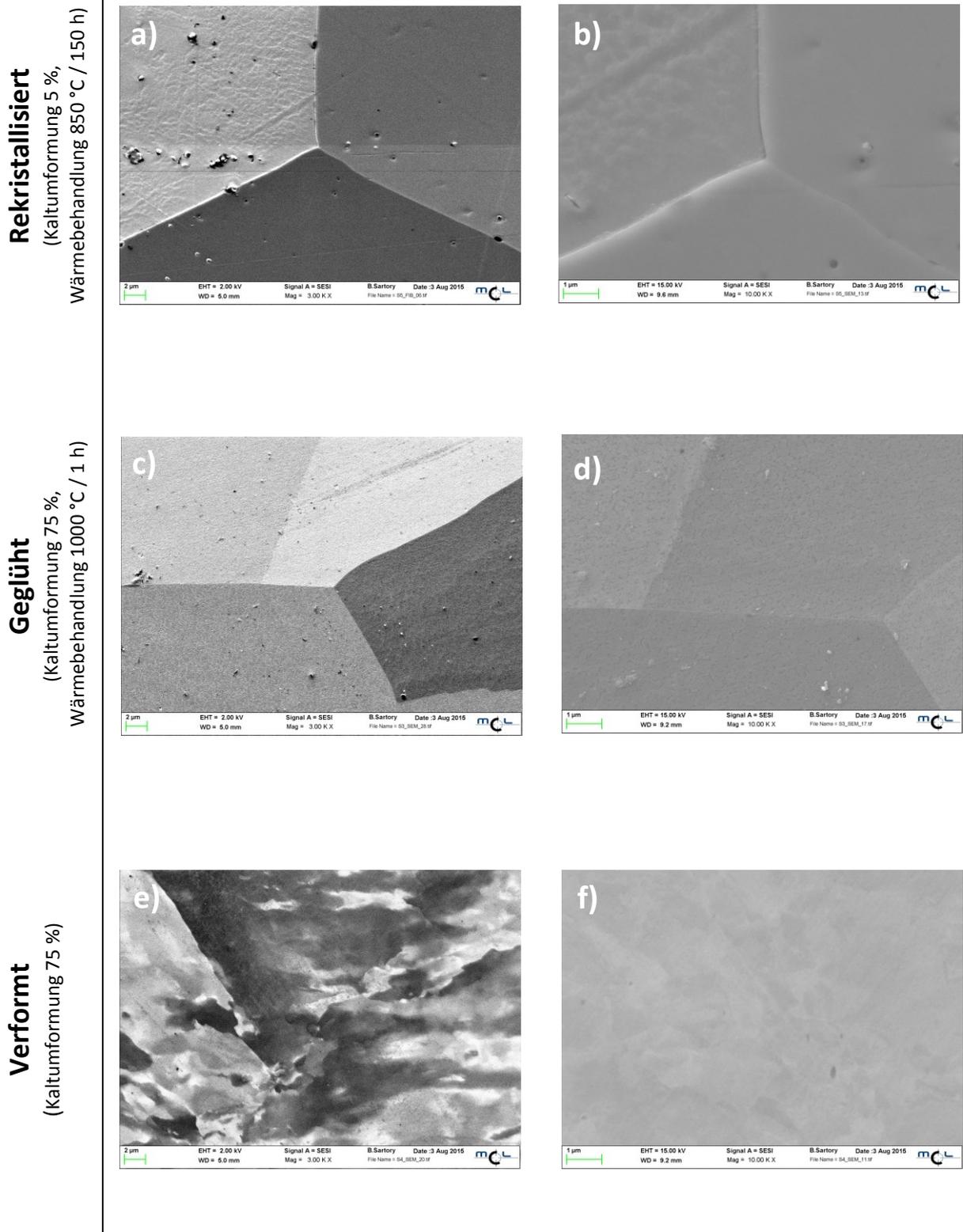
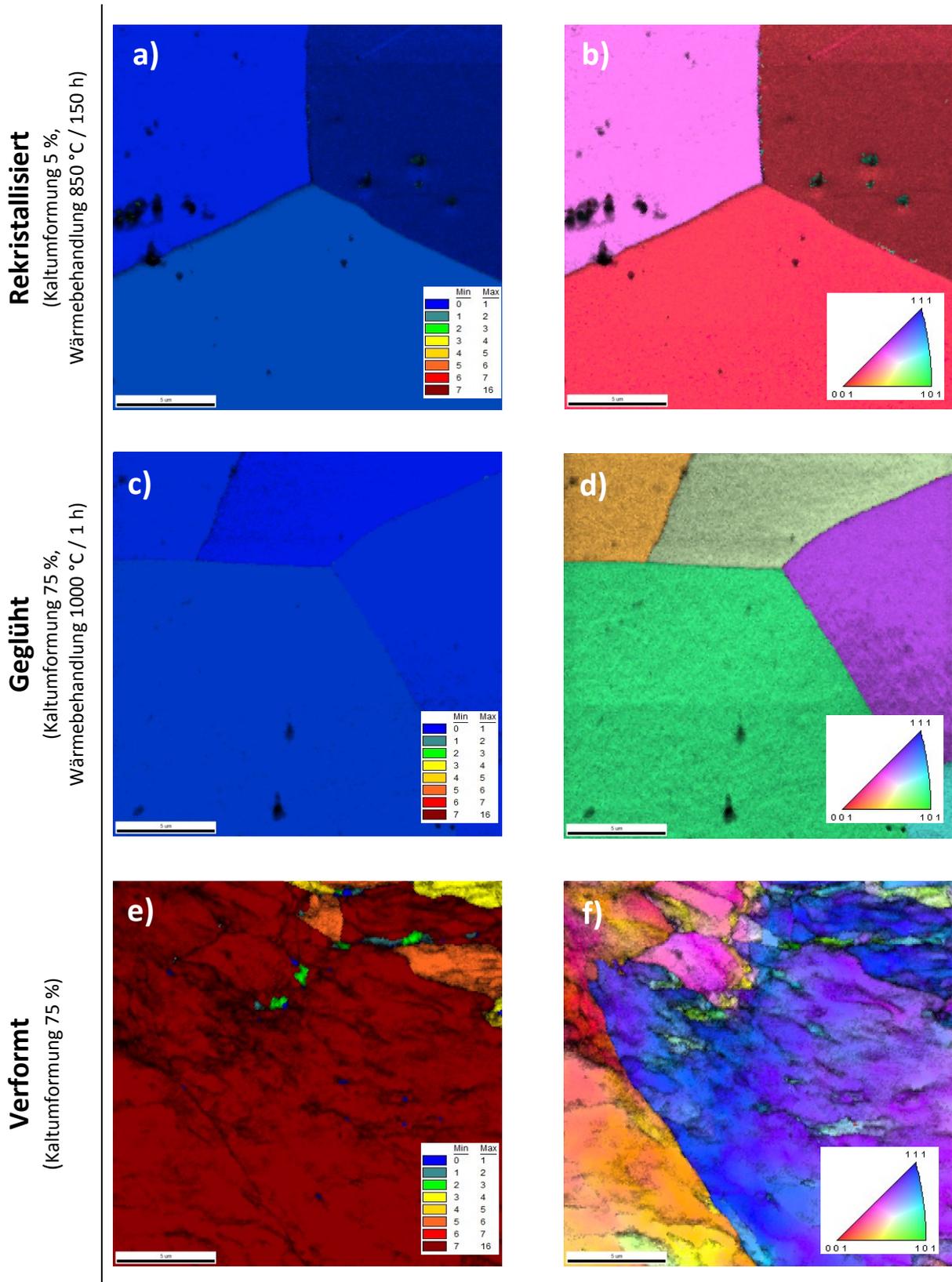
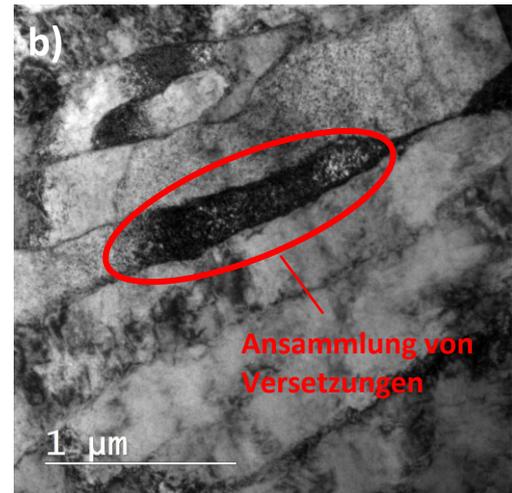
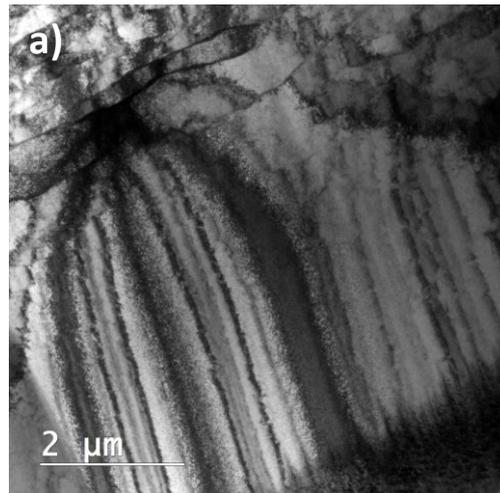


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der drei Zustände von ARMCO-Eisen mit a) c) d) 3000x - und b) d) f) 10000x Vergrößerung

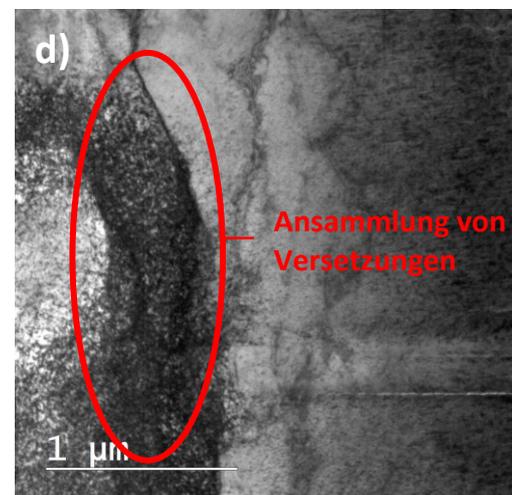
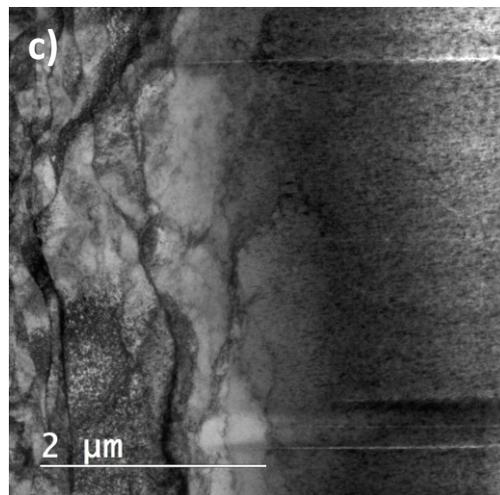


Rekristallisiert

(Kaltumformung 5 %,
Wärmebehandlung 850 °C / 150 h)

**Gegläht**

(Kaltumformung 75 %,
Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h)

**Verformt**

(Kaltumformung 75 %)

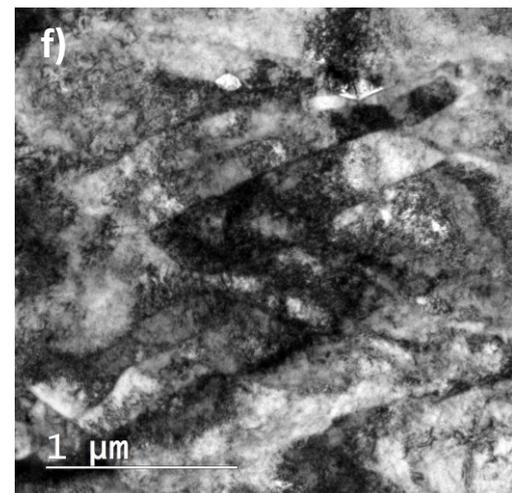
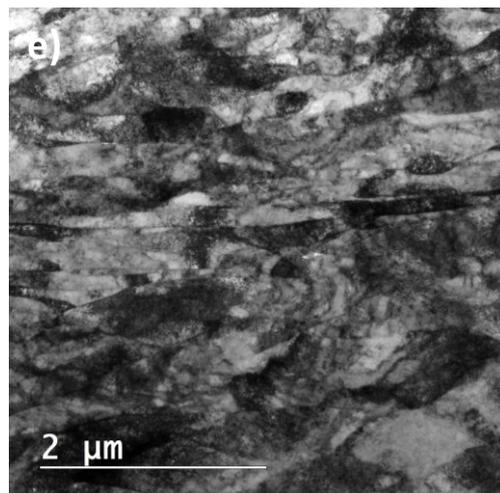
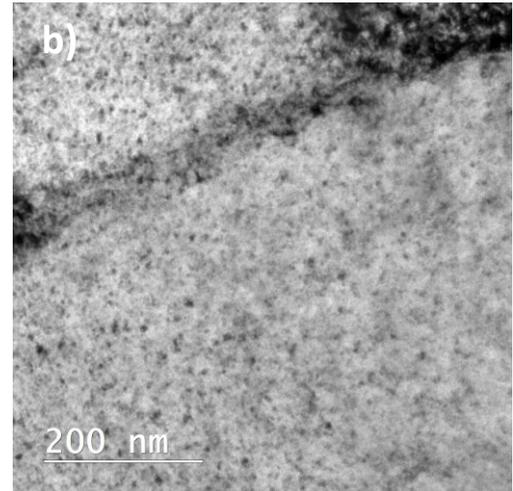
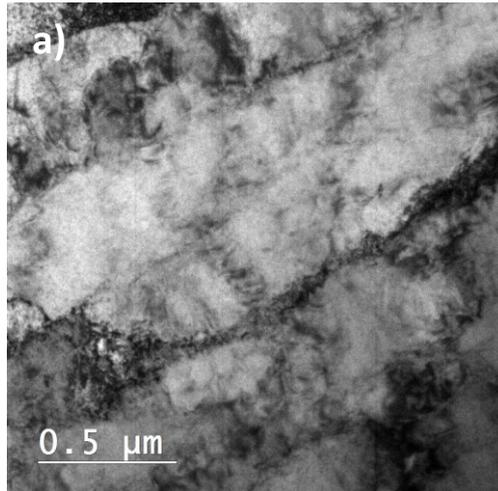


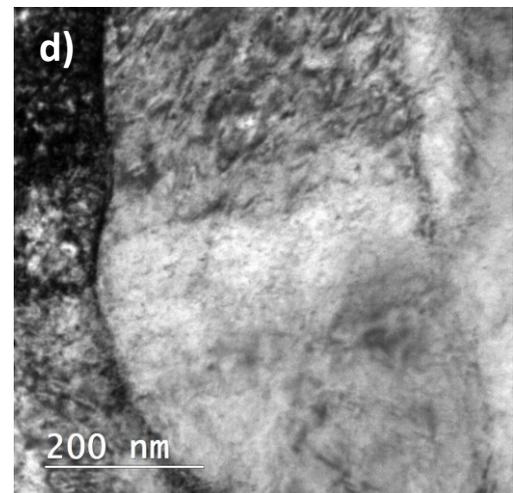
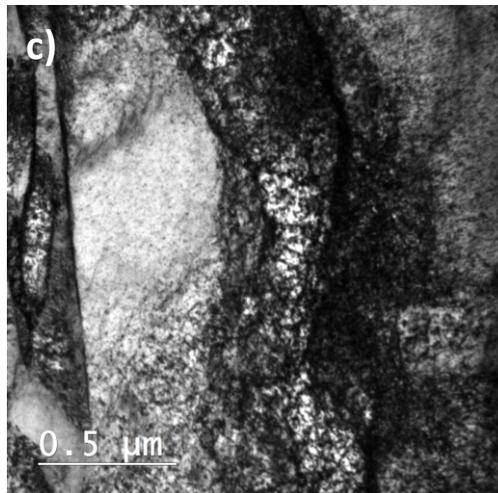
Abbildung 38: TEM-Aufnahmen der drei Zustände von ARMCO-Eisen mit a) c) d) 2500x - und b) d) f) 7000x Vergrößerung

Rekristallisiert

(Kaltumformung 5 %,
Wärmebehandlung 850 °C / 150 h)

**Gegliht**

(Kaltumformung 75 %,
Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h)

**Verformt**

(Kaltumformung 75 %)

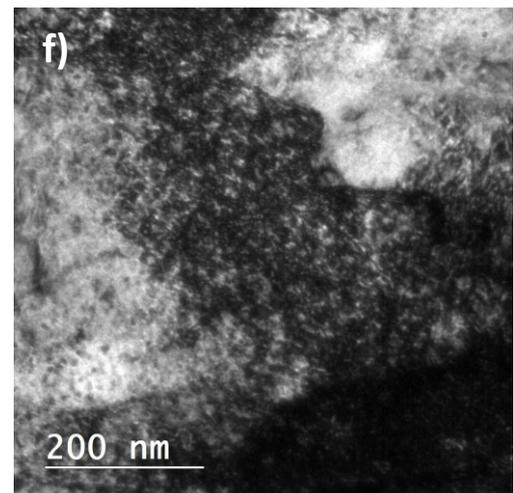
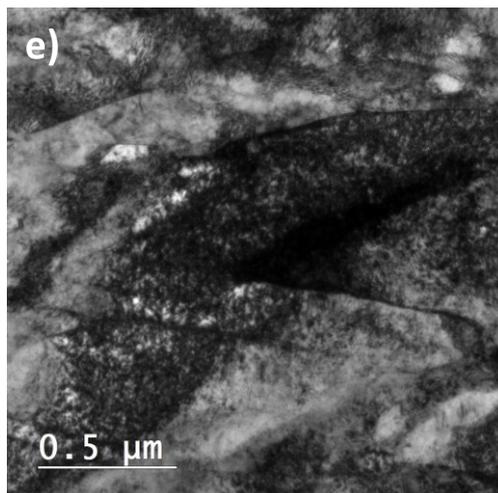


Abbildung 39: TEM–Aufnahmen der drei Zustände von ARMCO-Eisen mit a) c) d) 10000x - und b) d) f) 30000x Vergrößerung

5. Diskussion

5.1 Auswertungsmethode

Die mathematische Berechnung der Beladungskurven von Eisen mit Wasserstoff mit Hilfe des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten wurde in der Literatur [23,28] schon mehrmals angewendet. Der dafür benötigte Diffusionskoeffizient wurde über die time-lag-Methode berechnet. Diese Methode berücksichtigt im Gegensatz zur breakthroughpoint-Methode den Einfluss von Fallen [29]. Die Diskussion bezüglich der Wahl des M-Wertes bzw. welcher prozentuelle Wert des erreichten steady-state-Wertes zur Ermittlung des time-lag's der Passende ist, ist von großer Bedeutung. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten über den Zeitpunkt, zu dem 63 % des maximalen Permeationsstroms erreicht wurde, wird in der Literatur [3,29,31,34] oft für die Beladungszyklen angewendet. Diese Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ist auch in der Norm [20] nachzulesen. Für die Entladung nimmt man hingegen einen time-lag nach 10 % des erreichten steady-state-Wertes. Dies ist wichtig, da der Diffusionskoeffizient des rein diffusiblen Wasserstoffs von Interesse ist und jener bevorzugt zu Beginn der Entladung effundiert. Würde man so wie bei der Beladung 63 % des steady-state-Wertes nehmen, würde nicht nur der diffusible Wasserstoff, sondern auch der verzögert effundierende, reversible Wasserstoff einen Einfluss auf die Auswertung des Diffusionskoeffizienten haben [23]. Für den Vergleich verschiedener Messungen untereinander ist eine Normierung der Daten unerlässlich. Durch die meist unterschiedlich erzielten steady-state-Werte werden alle an den höchsten, meist jenen der ersten Beladung, angepasst.

Durch die Anwendung der erarbeiteten Auswertungsmethode und die damit reproduzierbar erhaltenen Permeationsdaten eignet sich diese Methode zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Werkstoffen, wie auch zur Differenzierung zwischen flachen und tiefen Fallen.

5.2 Permeationsmessungen

Die aus der Permeationsmessung erhaltenen Gesamtkurven zeigen bei allen Versuchen den gleichen Ablauf. Der Anstieg der ersten Beladung ist bei jeder Messung für sich langsamer als jener der zweiten Beladung. Dies hat den Hintergrund, dass bei der ersten Beladung die mikrostrukturellen Defekte, die als tiefe Fallen (irreversible Fallen) für Wasserstoff wirken, zuerst aufgefüllt werden. Zusätzlich wird der Wasserstoff auch in den flachen Fallen (reversiblen Fallen) gebunden. Beim Abschalten der Beladung wurde ein rascher Abfall des Permeationsstroms beobachtet, welcher, wie auch in der Literatur [27,30] durch die Effusion

des diffusiblen und in weiterer Folge des reversiblen Wasserstoffs erklärt werden kann. Bei der zweiten Beladung sind die irreversiblen Fallen bereits vollständig oder teilweise aufgefüllt und es wirken nur mehr die reversiblen Fallen. Dadurch ist der Anstieg des Permeationsstroms der zweiten Beladung immer schneller als jener der ersten Beladung.

Es wurden 2 Versuchsreihen mit unterschiedlichen Beladungsstromdichten von 10 und 1 mA/cm² durchgeführt. Diese Werte decken sich mit jenen, die auch in der Literatur [21,23,28,35] gefunden wurden. In den folgenden Punkten werden die unterschiedlichen Ergebnisse beider Versuchsreihen diskutiert.

- **Steady-state-Werte**

In der ersten Versuchsreihe, mit einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm², sind die erreichten steady-state-Werte für Be- und Entladung zwischen den einzelnen Zuständen von ARMCO-Eisen unterschiedlich, jedoch erreichten sie für den jeweiligen Zustand nahezu die gleichen Werte. Bei der Verringerung der Beladungsstromdichte traten auch unterschiedliche steady-state-Werte der Beladungen innerhalb einer Messung auf, wobei stets, die zweite Beladung einen geringeren steady-state-Wert aufwies. Eine mögliche Erklärung ist die Dauer der Permeationsversuche. Wird die Probe zu lange der Prüflösung ausgesetzt, kann es zu Veränderungen der Oberfläche oder der Prüflösung in der unmittelbaren Nähe der Messoberfläche kommen, was zu unterschiedlichen Resultaten führen kann [31].

- **Diffusionskoeffizient**

Die Auswertung der Diffusionskoeffizienten ergibt unterschiedliche Tendenzen in den beiden Versuchsreihen. Bei einer Beladungsstromdichte von 10 mA/cm² unterscheiden sich die errechneten Diffusionskoeffizienten der ersten Beladung wenig voneinander, wobei der verformte Zustand, wie zu erwarten, der Langsamste war. Dies deckt sich sehr gut mit Ergebnissen aus der Literatur, wo erklärt wird, dass durch die hohe Fallendichte von verformtem ARMCO-Eisen gegenüber angelassenen ARMCO-Eisen die Diffusion erschwert wird [32]. Bei der zweiten Beladung fiel der Unterschied zwischen den verformten und den wärmebehandelten Proben stärker aus. Hier war der Diffusionskoeffizient der verformten deutlich niedriger als jener der geglühten und rekristallisierten Probe. Dies lässt möglicherweise darauf schließen, dass in der verformten Probe mehr reversible Fallen aufgefüllt werden müssen. Die Effusion des diffusiblen Wasserstoffs erfolgt bei den beiden wärmebehandelten ARMCO-Eisen-Proben deutlicher, als bei dem verformten Zustand. Die

errechneten Diffusionskoeffizienten D_0 für den rein diffusiblen Wasserstoff von $2,84 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für den rekristallisierten und $3,11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für den geglähten Zustand, kommen dem in der Literatur [12] beschriebenen Wert von $D_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ sehr nahe. Die langsamere Effusion des Wasserstoffs aus der verformten Probe kann durch die starke Verformung des Gitters erklärt werden.

In der zweiten Versuchsreihe mit einer verwendeten Beladungsstromdichte von $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zeigt der Diffusionskoeffizient der verformten Proben nach der ersten Beladung nur einen unwesentlichen Unterschied im Vergleich zur stärker beladenen Probe. Einen großen Unterschied liefern die wärmebehandelten Proben, die bei dieser Stromdichte wider Erwarten einen geringeren Diffusionskoeffizienten bei der ersten Beladung aufweisen als die verformte Probe. Bei der zweiten Beladung haben alle drei Zustände von ARMCO-Eisen in etwa den gleichen Diffusionskoeffizienten. Dieser Unterschied eines geringeren oder gleichen Diffusionskoeffizienten von wärmebehandelten Proben gegenüber verformten Proben kann durch keine Literaturquelle erklärt werden. Jedoch ist es interessant, dass dies bei beiden wärmebehandelten Proben und einem Zusatzversuch beobachtet wurde. Die berechneten Diffusionskoeffizienten der Effusion ergaben wieder ein langsames Austreten des Wasserstoffs aus der verformten Probe gegenüber den wärmebehandelten Zuständen, was mit der Verzerrung des Gitters bei der verformten Probe erklärt werden kann.

- **Optische Kontrolle der Probenoberfläche**

Bei der optischen Kontrolle der Proben nach den Versuchsdurchläufen, wurde bei einer Beladungsstromdichte von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ an der verformten Probe eine Schädigung festgestellt. Die Oberfläche zeigt deutlich ausgeprägte HIB-Blasen, welche die Wasserstoffeinbringung beeinflussen können. Leider konnte auch durch die Reduzierung der Beladungsstromdichte keine Veränderung erzielt werden und es traten wieder Blasen auf. Die Entstehung von HIB-Blasen hängt von vielen Faktoren ab. Einen großen Einfluss auf die Bildung von HIB bei verformten ARMCO-Eisen können die Prüflösung, die Versuchsdauer sowie die Beladungsstromdichte haben. Ergebnisse aus der Literatur [36] zeigen, dass bei kaltgewalztem Reineisen in einem arsenhaltigen Elektrolyten und bei einer Beladungsstromdichte von $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bereits nach 2 h und bei einer Stromdichte von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ schon nach 20 min HIB-Blasen auftreten. In sauren Medien entwickeln sich ähnlich schnell Bläschen an der Oberfläche, während sich die Bildung von Bläschen in basischen Lösungen verzögert [36]. Anscheinend bewirkt die Reduzierung der Beladungsstromdichte auch in basischen Medien bei einer Versuchsdauer von ca. 40 h und einem stark verformten Material keine Unterdrückung der Blasenbildung. Um unter diesen

Versuchsbedingungen die Bildung von HIB zu vermeiden, wäre die Reduzierung der Prüfdauer sinnvoll, welche durch eine Verringerung der Dicke der Probe erreicht werden könnte.

- **Fallenverteilung**

Die Ergebnisse der Fallenverteilung liefern in beiden Versuchsreihen bis auf eine geringe Schwankung gleiche Resultate (Abbildung 39). Betrachtet man die berechneten Fallenanteile aus den normierten Messungen, sieht man, dass die rekristallisierte und geglühte Probe bezogen auf den gesamten Fallenteil in der Probe mehr irreversible als reversible Fallen besitzen. Die verformte Probe weist die gegenteilige Verteilung auf und besitzt mehr reversible Fallen.

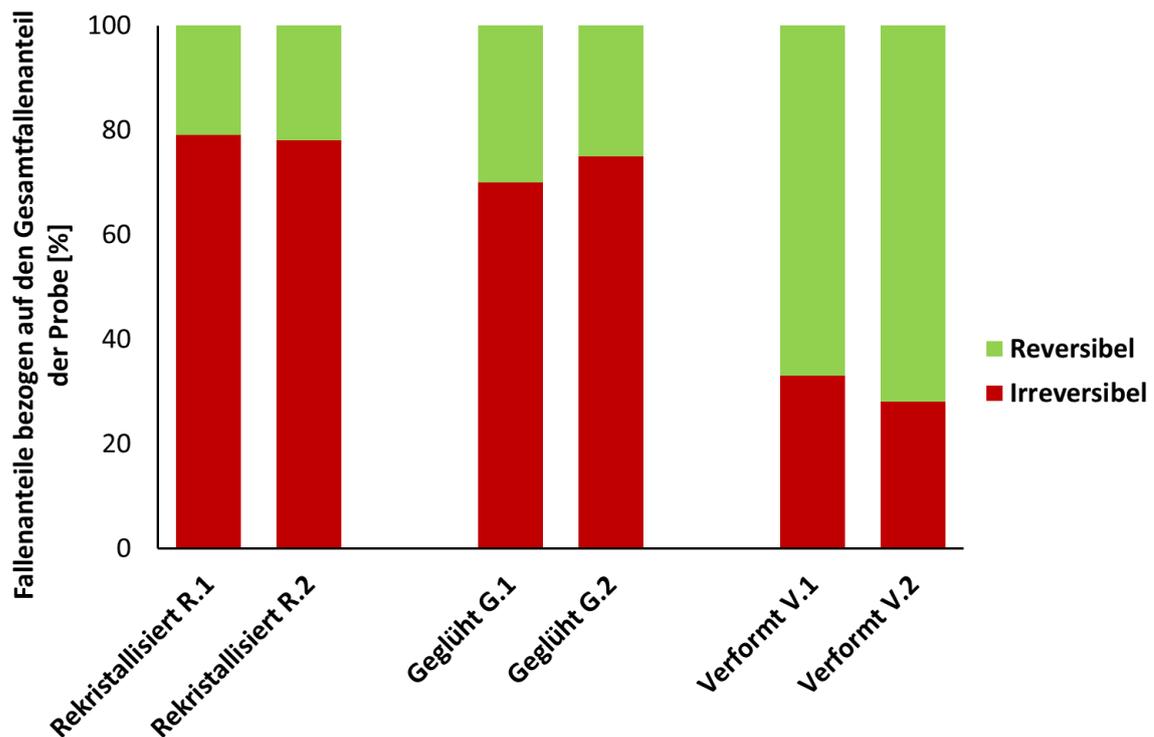


Abbildung 39: Prozentuelle Anteile der reversiblen und irreversiblen Fallen in den rekristallisierten (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h)-, geglühten (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h)- und verformten (Kaltumformung 75 %) ARMCO-Eisen-Proben, jeweils bezogen auf den Gesamtfallenanteil einer Probe

5.3 Schlussbetrachtung

Eine grundsätzliche Unterscheidung der drei Zustände von ARMCO-Eisen mittels Permeationsmessung konnte getroffen werden, wobei sich die beiden wärmebehandelten Zustände von ARMCO-Eisen (rekristallisiert und geglüht) sehr ähnlich sind. Im Gegensatz dazu weist der verformte Zustand ein deutlich anderes Verhalten auf. Die ermittelten Fallenverteilungen in den wärmebehandelten Proben können trotz Abweichung der Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Beladungsstromdichten verglichen werden, denn diese erfolgten bei jedem Be- und Endladungszyklus in gleichem Maße und hatten somit keinen direkten Einfluss auf die Berechnung der Fallenverteilung.

Von besonderem Interesse ist die Klärung, welche Störstellen als flache (reversible) und welche als tiefe (irreversible) Fallen im Werkstoff wirken können.

Eine mögliche Erklärung konnten die TEM- und REM-Untersuchungen liefern. Die wärmebehandelten Zustände zeigen bei den hochauflösenden Untersuchungen eine ähnliche Mikrostruktur, die sich jedoch deutlich von der verformten Probe unterscheidet. Die REM-Bilder zeigen eine geringere Missorientierung der Körner zueinander und aus den TEM-Bildern ist die Anordnung der Versetzungen zu Subkorn Grenzen ersichtlich. Aus den REM- und TEM-Bildern des verformten Zustandes ist die massive Umformung dieses Zustandes ersichtlich. Die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden am REM zeigen sowohl die hohe Missorientierung der Körner zueinander, als auch die kornübergreifende Verformung. Auch die hohe Dichte an Versetzungen wird durch die TEM-Analysen dargestellt. In der Literatur [37] wurde der Zusammenhang zwischen der Versetzungsdichte und dem Verformungsgrad an Zugproben aus ARMCO-Eisen untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass Armco-Eisen vor der Verformung eine Versetzungsdichte von $7 \cdot 10^7$ Versetzungen/cm² besitzt, die aber bei starker Verformung um einen Faktor 10^3 - 10^4 zunimmt [37]. Somit kann die Versetzungsdichte des verformten Zustandes von ARMCO-Eisen abgeschätzt werden. Bei den wärmebehandelten Zuständen von ARMCO-Eisen verringert sich durch das temperaturbedingte Ausheilen von Versetzungen die Versetzungsdichte und somit sinkt auch der Anteil an Versetzungen, die als Fallen wirken können. Zudem kommt es durch die Wärmebehandlung zu einer Vergrößerung der Körner um den Faktor 10^2 , was auch den Anteil an Korngrenzen verringert. Im Verhältnis zur Versetzungsannihilation fällt dieser Rückgang jedoch geringer aus. Somit lässt sich die Änderung des prozentuellen Verhältnisses von verformten zu den wärmebehandelten Zuständen erklären.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der weiterführenden Untersuchungen, liegt der Schluss nahe, dass Versetzungen als reversible Fallen und Korngrenzen als irreversible Fallen

klassifiziert werden können. Jedoch wurde der Einfluss von Leerstellen als Störstelle für Wasserstoff in die Beurteilung nicht miteinbezogen. Nicht außer Acht zu lassen ist, dass es sich nur um eine prozentuelle Aufteilung beider Fallentypen bezogen auf die gesamten Fallen in der jeweilig betrachteten Probe handelt und dies kein Maß für eine Gesamtanzahl an Fallen in allen Zuständen des ARMCO-Eisens ist.

Durch das Ergebnis des hohen Anteils an reversiblen Fallen im verformten ARMCO-Eisen stellt sich die Frage, welche Auswirkungen dies haben kann. Durch die geringere Bindung des Wasserstoffs an reversible Fallen kann dieser unter gewissen Bedingungen, wie Erhöhung der äußeren Spannung oder der Temperatur, weiter diffundieren. Dadurch kann er sich bei lokalen Spannungsspitzen im Werkstoff anlagern und eine Schädigung im Material verursachen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten von Wasserstoff in ARMCO-Eisen genauer zu untersuchen. Wasserstoff kann sich im Metall an sogenannte Fallen anlagern, zu denen alle mikrostrukturellen Veränderungen zählen. Durch die Bindungsenergie zu Wasserstoff können diese in reversible und irreversible Fallen unterschieden werden. Da im Gegensatz zu reversiblen, der Wasserstoff in irreversiblen Fallen durch die starke Bindung dauerhaft gebunden wird, ist eine Fallenunterscheidung von großer Bedeutung.

Für die Charakterisierung dieser Fallen wurden in dieser Arbeit drei Zustände von ARMCO-Eisen untersucht: rekristallisiert (Kaltumformung 5 %, Wärmebehandlung 850 °C / 150 h), gegläht (Kaltumformung 75 %, Wärmebehandlung 1000 °C / 1 h) und verformt (Kaltumformung 75 %). Die Charakterisierung des Gefüges erfolgte mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop. Die REM- und TEM-Bilder gaben Aufschluss über die massive Umformung der verformten Probe und das sich einstellende rekristallisierte Gefüge der beiden wärmebehandelten Zustände von ARMCO-Eisen. Das Diffusionsverhalten wurde durch Be- und Entladungszyklen mit Hilfe der elektrochemischen Permeationsmessmethode nach Devanathan und Stachurski [3] untersucht. Nach erfolgter Literaturrecherche wurde ein Auswerteverfahren erarbeitet, mit welchem man zwischen reversiblen und irreversiblen Fallen im Werkstoff unterscheiden kann.

Die Ergebnisse der prozentuellen Fallenunterscheidung bezogen auf den gesamten Fallenanteil der Probe deckten sich bei beiden Versuchsreihen. Der geglähte und der rekristallisierte Zustand weisen demnach mehr irreversible als reversible Fallen auf. Der hochverformte Zustand zeigt genau das umgekehrte Verhalten und besitzt mehr reversible Fallen. Daraus und aus weiteren Untersuchungen ergibt sich, dass es sich bei den reversiblen Fallen um Versetzungen und bei den irreversiblen Fallen um Korngrenzen handelt. An den verformten Proben kam es zur Bildung von HIB-Blasen an der Beladungsseite.

Aufgrund der beschränkten Anzahl der unterschiedlichen Zustände an ARMCO-Eisen in dieser Diplomarbeit wären weitere Permeationsversuche mit stark variierenden mikrostrukturellen Unterschieden zu empfehlen. Durch die Klassifizierung von Versetzungen als reversible Fallen und den hohen Anteil jener in der verformten Probe, könnte man noch die Veränderung der Fallenverteilung in ARMCO-Eisen mit unterschiedlichen Verformungsgraden untersuchen. Außerdem wäre es interessant, wie sich die Fallenverteilung im Werkstoff durch kontrolliertes Zulegieren diverser Elemente entwickelt. Dadurch würden weitere Störstellen für Wasserstoff, wie etwa Ausscheidungen bei der Zugabe von

beispielsweise Vanadium und Kohlenstoff, in den Werkstoff eingebracht werden. Des Weiteren sollte durch Untersuchungen geklärt werden, ob das Auftreten von HIB-Blasen durch Verringerung der Prüfdicke und somit auch der Prüfdauer, verhindert werden kann.

Durch die Variation der Messparameter und die Möglichkeit einen größeren Einblick in das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in allen Metallen und deren Legierungen zu bekommen, besitzt die Permeationsmessung ein sehr hohes Potential.

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Gräfen, D. Kuron, Werkstoffverhalten in Wasserstoff, Chemie Ingenieur Technik 59 (1987) 555–563
- [2] W. Dietzel, Korrosion metallischer Werkstoffe, Spektrum der Wissenschaft Juli (1998) 96–100
- [3] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Series A, 270 (1962) 90–102
- [4] E. Wendler-Kalsch, Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoffinduzierten Korrosion metallischer Werkstoffe, in : D. Kuron (Ed.): Wasserstoff und Korrosion, Band 2, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000, 7-53
- [5] G. Juilfs, Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2000
- [6] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, Wiley-VCH, Berlin, 2001
- [7] J. Rehl, Das Wasserstoffversprödungsverhalten hochfester Komplexphasenstähle. Dualphasenstähle und Stähle mit angelassenem martensitischem Gefüge sowie der Einfluss von Mikrolegierungselementen in diesen Stählen auf die Wasserstoffversprödungsneigung und Wasserstoffdiffusion, Dissertation, Technische Universität München, 2013
- [8] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme, Springer, Berlin, 1990
- [9] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1998
- [10] P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2012
- [11] M. Pohl, Wasserstoff in Metallen, Hochschulpraktikum, 2015
- [12] R. A. Oriani, The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel, Acta Metallurgica 18 (1970) 147–157

- [13] H. J. Grabke, E. Riecke, Absorption and diffusion of hydrogen in steels, *Materiali in Tehnologije*, 34 (2000) 331-342
- [14] C. Schäfer, Diffusionseigenschaften bestimmter Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperaturwasserstoffabtrennung, Dissertation, Technische Universität München, 2010
- [15] G. Mori, Vorlesungsskriptum Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, 2012
- [16] N. J. Petch, The lowering of fracture-stress due to surface adsorption, *Philosophical Magazine* 1 (1956) 331–337
- [17] S. P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, in: *Corrosion 2007*, 11.-15.3.2007, NACE, Houston, paper 07493
- [18] J. Cwiek, Prevention methods against hydrogen degradation of steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43 (2010) 214–221
- [19] H. Z. N. Boes, Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals, *Journal of the Less-Common Metals* 49 (1976) 223–240
- [20] ISO 17081:2004, Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique, 2008
- [21] P. Manolatos, M. Jerome, J. Galland, Necessity of a palladium coating to ensure hydrogen oxidation during electrochemical permeation measurements on iron, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 867–871
- [22] P. Manolatos, M. Jerome, C. Duret-Thual, J. Le Coze, The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation Difficulties, *Corrosion Science* 37 (1995) 1773–1783
- [23] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, H. Marchebois, Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy, *Scripta Materiali* 65 (2011) 859–862
- [24] J. O'M. Bockris, P. K. Subramanyan, Hydrogen embrittlement and hydrogen traps, *Electrochemical Science* 118 (1971) 1114–1119
- [25] M. J. P. Manolatos, A thin palladium coating on iron for hydrogen permeation studies, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 359–365

- [26] T. Zakroczymski, Electrochemical determination of hydrogen in metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475 (1999) 82–88
- [27] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, 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 (2010) 1467–1479
- [28] T. Zakroczymski, Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2261–2266
- [29] M. F. Stevens and I. M. Bernstein, Microstructural Trapping Effects on Hydrogen Induced Cracking of a Microalloyed Steel, *Metallurgical Transactions A* 20A (1989) 909–919
- [30] H. Addach, P. Bercot, M. Rezrazi, M. Wery, Hydrogen Permeation in iron at different temperatures, *Materials Letters* 59 (2005) 1347–1351
- [31] H. Addach, P. Bercot, M. Rezrazi, J. Takadoum, Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron, *Corrosion Science* 51 (2009) 263–267
- [32] A. J. Kumnick, H. H. Johnson, Hydrogen Transport through annealed and deformed armco iron, *Metallurgical Transactions* 5 (1974) 1199–1206
- [33] Reinhard Pippan, Threshold and effective threshold of fatigue crack propagation in ARMCO iron I: The influence of grain size and cold working, *Materials Science and Engineering A138* (1991) 1–13
- [34] W. M. Robertson, A. W. Thompson, Permeation Measurements of Hydrogen Trapping in 1045 Steel, *Metallurgical Transaction A* 11A (1980) 553–557
- [35] J. C. Catonne, M. DePetris-Wery, Comparative study of hydrogen permeation into iron: Effects of cathodic polarization and of cyanide, *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011) 325–329
- [36] D. Perez Escobar, C. Minamares, L. Duprez, K. Verbeken, M. Verhaege, Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging, *Corrosion Science* 53 (2011) 3166–3176
- [37] G. X. Wang, H. J. Klaar, W. Dahl, Qualitative und quantitative Beschreibung der Verfestigung von Armco-Eisen im Zugversuch, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24 (1993) 281–286