

Skalenübergreifende Charakterisierung kurzer Ermüdungsrisse in artverschiedenen Edelstählen unter dem Einfluss von Wasserstoff

SVEN GÜNTHER BRÜCK



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 28/2021
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST



SVEN GÜNTHER BRÜCK

Skalenübergreifende Charakterisierung kurzer Ermüdungsrisse in
artverschiedenen Edelstählen unter dem Einfluss von Wasserstoff

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dissertation, Universität Siegen, 2021

Herausgeber:
Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung
Institut für Werkstofftechnik
Paul-Bonatz-Str. 9-11
Universität Siegen
D-57068 Siegen

© Copyright Sven Brück 2021
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2021
Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

urn:nbn:de:hbz:467-19373

<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/1937>

<https://doi.org/10.25819/ubsi/9950>

ISSN: 2193-5114

Skalenübergreifende Charakterisierung kurzer
Ermüdungsrisse in artverschiedenen Edelstählen
unter dem Einfluss von Wasserstoff

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sven Günther Brück

eingereicht bei der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2020

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil H.-J. Christ

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. C.-P. Fritzen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.2021

Vorwort des Verfassers

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffkunde (LMW) der Universität Siegen.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Jürgen Christ, der mir nicht nur die Möglichkeit zu Promotion gegeben hat, sondern stets mit größtmöglicher Unterstützung zur Seite stand und eine sehr gute Infrastruktur während der gesamten Promotionszeit gewährleistet hat. Auch meinen Kollegen Arne Ohrndorf und Katharina Esleben möchte ich besonders danken.

Auch möchte ich allen ehemaligen und aktuellen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern danken, die meinen Weg zur Promotion begleitet haben. Ganz besonders heraus arbeiten möchte ich an dieser Stelle Wolfgang Kramer, der mich mit seiner stoischen Ruhe und Gewissenhaftigkeit bei jedem noch so speziellen Thema unterstützt hat.

Im Speziellen möchte ich den Personen danken, die meinen Weg mit fachlichen Diskussionen begleitet haben. Die interdisziplinäre Zusammenarbeit während der Promotionszeit zeigte mir, dass die Wissenschaft keine Einzeldisziplin ist, sondern sich als verzahnte Forschung darstellt. Die kommende Reihenfolge korreliert bewusst nicht mit der Wichtigkeit der Person oder der jeweiligen fachlichen Diskussion.

Vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit im DFG-/FVV-geförderten Forschungsprojekt: Volker Schippl (Universität Siegen), Martina Schwarz (Materialprüfungsanstalt Stuttgart) und dem Arbeitskreis Wasserstoff (besonders Thorsten Michler (Opel AG, Rüsselsheim) und Jörg Naumann (BMW, München)).

Die über alle Maße hinaus interessante wie lehrreiche, interdisziplinäre Zusammenarbeit zur Untersuchung von wasserstoffinduzierter Versetzungsbewegungen war fachlich wie menschlich bereichernd. Hier sei Bastian Blinn (TU Kaiserslautern) und Katharina Diehl (Universität Siegen) herzlich gedankt. In diesem Kontext standen die TEM-

Untersuchungen, wofür Yannick Wissing (Universität Siegen) und Julian Müller (Universität Siegen) großer Dank gebührt.

Zum Schluss möchte ich meiner Frau, meinen Eltern und Freunden danken. Eine Dissertation bedeutet nicht nur für denjenigen der die Arbeit hat (und schreibt) ein hohes Maß an Belastung und Verzicht (das Positive habe ich zuvor herausgestellt), sondern vor allem auch für die nahestehenden Personen im Leben. Vielen Dank, dass ihr mich in diesen Jahren so unterstützt und diese Arbeit ermöglicht habt!

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XXI
Zusammenfassung.....	XXII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen	5
2.1.1 Aufbau metallischer Werkstoffe.....	5
2.1.2 Elastisches und plastisches Verformungsverhalten metallischer Werkstoffe	6
2.1.3 Martensitbildung	12
2.1.3.1 Thermodynamik der Martensitbildung	13
2.1.3.2 Kristallografische Betrachtung der Martensitbildung	16
2.1.3.3 Besonderheiten martensitischer Edelstähle.....	21
2.1.4 Elektronenmikroskopie	22
2.1.4.1 Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe	23
2.1.4.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	24
2.1.4.3 Electron backscatter diffraction (EBSD)	25
2.1.4.4 Focused Ion Beam.....	25
2.1.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie	26
2.2 Grundlagen der Materialermüdung	29

2.2.1	Rissinitiation unter zyklischer Belastung.....	29
2.2.2	Einfluss einer Martensitbildung auf das Risswachstumsverhalten.....	40
2.2.3	Sich ausbildende Versetzungsstrukturen.....	41
2.2.4	Zyklische Indentierungsprüfung.....	43
2.3	Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen.....	45
2.3.1	Wasserstoffbeladung	45
2.3.2	Adsorption und Absorption.....	45
2.3.3	Löslichkeit und Diffusion	47
2.3.4	Einlagerungsmöglichkeiten des Wasserstoffs	48
2.3.5	Frequenzabhängigkeit des Wasserstoffeinflusses	50
2.3.6	Einfluss von Wasserstoff auf die Stapelfehlerenergie austenitischer Edelstähle	52
2.3.7	Wasserstoffinduzierte Phasentransformation.....	53
2.3.8	Mechanismen der wasserstoffinduzierten Schädigung	54
2.3.9	Wasserstoffeinfluss auf das Ermüdungsverhalten.....	60
3	Experimentelle Methoden	65
3.1	Versuchswerkstoffe.....	65
3.2	Verfahren zur Analyse der Werkstoffmikrostruktur.....	67
3.2.1	Konfokales Lasermikroskop.....	67
3.2.2	Rasterelektronenmikroskop	68
3.2.3	Transmissionselektronenmikroskop	68

3.3	Materialprüfsysteme, Probengeometrien und –präparation.....	69
3.3.1	Ermüdungsversuche	69
3.3.1.1	Probenpräparation	69
3.3.1.2	Einbringung von Kerben.....	69
3.3.1.3	Servohydraulische Universalprüfmaschine	71
3.3.1.4	<i>In-situ</i> Miniaturprüfmaschine.....	72
3.3.2	Zyklische Indentierungsversuche	74
3.3.3	Wasserstoffmessung und Wasserstoffvorbelastung.....	77
3.3.3.1	Wasserstoffkonzentrationsmessung.....	77
3.3.3.2	Wasserstoffvorbelastung	77
3.3.4	TEM Proben Präparation.....	79
3.3.4.1	Konventionelle Präparation.....	79
3.3.4.2	Präparation mittels Focused Ion Beam-Technik	80
4	Ergebnisse.....	83
4.1	Rissinitiiierung	83
4.1.1	Austenitischer Edelstähle	84
4.1.2	Martensitischer Edelstahl	87
4.2	Risswachstum.....	89
4.2.1	Austenitische Edelstähle.....	89
4.2.2	Martensitischer Edelstahl	97

4.3	Zyklische Indentierungsversuche	102
4.4	TEM-Untersuchungen	106
4.4.1	Austenitische Edelstähle	106
4.4.1.1	Charakterisierung des Ausgangszustandes.....	106
4.4.1.2	Charakterisierung global entnommener TEM-Proben.....	109
4.4.1.3	Charakterisierung mittels FIB präparierter TEM-Proben	112
4.4.1.4	Martensitischer Edelstahl	116
5	Diskussion.....	117
5.1	Rissinitiierung.....	117
5.1.1	Austenitische Edelstähle	117
5.1.2	Martensitischer Edelstahl.....	128
5.2	Risswachstum	132
5.2.1	Austenitische Edelstähle	132
5.2.2	Martensitischer Edelstahl.....	153
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	159
7	Literaturverzeichnis.....	164

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission:
AIISI	American Iron and Steel Institute
CCD	charge-coupled device
Cr-Ni	Chrom-Nickel-Stähle
CrÄ	Chromäquivalent
CTOD	Crack tip opening displacement
CTSD	Crack tip sliding displacement
DIC	Digital Image Correlation
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FIB	Focused Ion Beam
HAADF	High Angle Annular Darkfield
HEDE	Hydrogen-Enhanced Decohesion
HELP	Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity
HMT	Hydrogen Microprint Technique
EGM-Modell	Modell nach Essmann, Gösele und Mughrabi
FEI	Field Electron and Ion Company
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen
GIS	Gasinjektionssystem
HCF	High Cycle Fatigue
hdp	Hexagonal dichteste Packung
kfz	Kubisch flächenzentriert
hkl	Laue-Indizes
HM	Martenshärte
ISE	Indendation size effect
IPF	Inverse pole figure
krz	Kubisch raumzentriert
LCF	Low Cycle Fatigue
MPA	Materialprüfungsanstalt Stuttgart
MTS	MTS Systems Corporation
NiÄ	Nickeläquivalent
PGB	Persistente Gleitband
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SiC	Silizium-Carbid
STEM	Scanning transmission electron microscopy
SUS	Steel Use Stainless
T	Temperatur
TDS	Thermischer Desorptions-spektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

VHCF	Very High Cycle Fatigue
Vol	Volumen
wppm	Auf das Gesamtgewicht (w) bezogene parts per million
X2-9	Austenitischer Edelstahl X2CrNi19-9
X2-12	Austenitischer Edelstahl X2CrNi19-12
X3	Martensitischer Edelstahl X3CrNiMo13-4

Griechische Symbole

α	Winkel zwischen dem Burgersvektor und der Versetzungslinie
α' -Martensit	Alpha'-Martensit (martensitische Phase)
β	Detektionswinkel
γ -Austenit	Austenit (kfz Phase)
γ_{OF}	Oberflächenspannung
γ_{pl}	Scherdehnungsamplitude
γ_{SF}	Stapelfehlerenergie
Δa	Rissfortschritt durch ein Lastspiel
$\Delta \sigma$	Schwingbreite der Normalspannung
ΔG	Differenz der freien Energie
ΔG_{therm}	Thermische Energiedifferenz
ΔG_{mech}	Differenz der Verformungsenergie
ΔK	Spannungsintensitätsfaktor (Schwingbreite)
ΔK_{max}^T	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor
ΔK_{th}	Schwellenwert des Spannungsintensitätsfaktors (Schwingbreite)
ε	Dehnung
$\varepsilon_{a,p}$	Plastischen Dehnungsamplitude
ε_{tot}	Totaldehnung
ε_0	dielektrische Feldkonstante
θ	Einfallswinkel von gestreuten Elektronen
λ	Wellenlänge
μ	Effektive Schermodul
σ	Normalspannung
σ_a	Spannungsamplitude
τ	Schubspannung
τ_s	Sättigungsschubspannungsamplitude
ν	Effektive Poissonzahl
φ	Winkel zwischen Spannungsachse und Gleitebenennormalen
ω	Winkel zwischen Spannungsachse und Gleitrichtung
ω	Verformungsenergie

Lateinische Symbole

a	Atomabstand
a	Halbe Risslänge (Berechnung Spannungsintensitätsfaktor)
a	Risslänge (Ermüdungsuntersuchungen)
A	Anisotropiefaktor
b	Burgersvektor
c	Atomabstand
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Werkstoffabhängiger Koeffizient
C_{I1}	Elastische Konstante
C_{I2}	Elastische Konstante
C_{44}	Elastische Konstante
C_H	Wasserstoffkonzentration
$C_{H,ges}$	Gesamtwasserstoffkonzentration
$C_{H,inter}$	Im Gitter gelöste Wasserstoffkonzentration
$C_{H,irr}$	Wasserkonzentration in irreversiblen Fällen
$C_{H,rev}$	Wasserkonzentration in reversiblen Fällen
CHT	Verfestigungsexponent
CHT_{ell}	Zyklische Verfestigungsexponent
d	Netzebenenabstand
da/dN	Inkrementelle Risslängenzunahme pro Lastwechsel
d_A	Aufspaltungsweite
d_{diss}	Dissoziationsbreite
d_{min}	Kleinste Abstand zweier unabhängiger Lichtpunkte
e	Elementarladung eines Elektrons
eUA	Kinetische Energie des stoßenden Elektrons
E	Elastizitätsmodul
E_{akt}	Aktivierungsenergie
E_B	Bindungsenergie
E_{inter}	Geringst notwendige Aktivierungsenergie im ungestörten Metallgitter
F	Äußere Kraft
F	Indentierungskraft
F_s	SchmidFaktor
$\vec{F}$	Coulomb-Wechselwirkung
G	Schubmodul
h	Planksche Wirkungsquantum
h	Indentierungstiefe
$h_{a,p}$	Indentierungstiefenamplitude
$h_{a,p II}$	Potenzgesetzfunktion nach dem 5. Zyklus
$h_{a,p I}$	Potenzgesetzfunktion zwischen 1. Und 4. Zyklus
$H_{2,ad}$	Adsorbierter Wasserstoff
l	Kritische Risslänge

k_E	Kerbfaktor, eingebracht durch Erodieren
k_R	Kerbfaktor, eingebracht durch Rasierklingen
LaB_6	Lanthan-Hexaborid
m_0	Ruhemasse eines Elektrons
M_d	Temperatur, unterhalb der es zur Bildung von verformungsinduziertem Martensit kommt.
M_{d30}	Temperatur bei der infolge einer 30 %-igen Verformung 50 % α' -Martensit gebildet wird
M_S	Martensitstarttemperatur
$M_{S, \sigma}$	Martensitstarttemperatur unter elastischer Beanspruchung
m	Geradensteigung
n	Brechungsindex
N	Zyklenzahl
R	Spannungsverhältnis
PE	Primärelektronen
pH_2	Wasserstoffpartialdruck
Q_1	Kugelsymmetrisch verteilte Ladungsmenge
Q_2	Kugelsymmetrisch verteilte Ladungsmenge
r	Abstand zwischen den Mittelpunkten der Ladungsmengen
s	Löslichkeit
SE	Sekundärelektronen
T_0	Gleichgewichtstemperatur, bei der keine Phasenumwandlung stattfindet
V_{krz}	Volumen des krz-Gitters
V_{kfz}	Volumen des kfz Gitters
Y	Korrekturfaktor der Geometrie

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Metallische Kristallstrukturen nach [10].....	6
Abbildung 2: Gleitsysteme und -richtungen der krz- und kfz-Gitterstrukturen nach [7]..	9
Abbildung 3: Grafische Darstellung zur Ermittlung des Schmidfaktors nach [17].....	9
Abbildung 4: Darstellung der Stapelfolge im kfz-Gitter sowie der Burgersvektoren einer Stufenversetzung, aufgespalten in zwei Shockley-Partialversetzungen nach [19].....	11
Abbildung 5: Phasendiagramm für CrNi-Stähle nach Schaeffler mit grafischer Einordnung der für X2-9 und X2-12 errechneten Werte der Nickel- und Chromäquivalente.....	13
Abbildung 6: Darstellung des Einflusses von Verformung auf die Umwandlungstriebkraft nach [27].....	14
Abbildung 7: Martensitbildungsarten bei metastabilen austenitischen Edelstählen nach [21, 28].	15
Abbildung 8: Phasentransformation vom kubisch-flächenzentriertem γ -Austenit zum kubisch-raumzentriertem α' -Martensit nach [38].....	16
Abbildung 9: Schematische Orientierungsbeziehung zwischen sechs Martensitvarianten nach Kurdjumov-Sachs [39].....	17
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer der 24 möglichen Varianten der γ - α -Transformation nach Bogers und Burgers sowie Olson und Cohen: a) kfz Struktur, b) entspricht a), es sind nur die Gleitebenen markiert, c) Ergebnis der ersten Scherung, d) Ergebnis der ersten Scherung mit der Änderung der zweiten Scherung, e) Ergebnis der zweiten Scherung, f) krz Struktur [41].	18
Abbildung 11: Schematische Darstellung a) normale Stapelfolge, b) intrinsischer und c) extrinsischer Stapelfehler nach [42].	19
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Bragg-Beugung nach [60].	27

Abbildung 13: Vergleichende Darstellung der Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit der Transmissionselektronenmikroskopie nach [62].	28
Abbildung 14: Schematische Darstellung der a) inhomogenen Spannungsverteilung durch die kristallografische Anisotropie und b) die daraus resultierende Anisotropie der elastischen Verformung nach [7].	31
Abbildung 15: Schematische Darstellung des EGM-Modells: Bildung von persistenten Gleitbändern an der Probenoberfläche und im Probeninneren nach [82].	32
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Modells zur interkristallinen Rissinitiation nach [83].	33
Abbildung 17: Schematische Darstellung der verschiedenen Rissbelastungsarten nach [65].	34
Abbildung 18: Vergleich der Rissausbreitungsrate da/dN als Funktion der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors ΔK für kurze und lange Risse, ausgeprägter Einfluss der Mikrostruktur bei kurzen Rissen, nach [86].	35
Abbildung 19: Schematische Darstellung a) der Versetzungsbewegung an Klein- und Großwinkelkorngrenzen und b) des Übergangs vom Stadium I in das Stadium II der Rissausbreitung, nach [7].	36
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Stadium I-Rissausbreitung nach [88].	37
Abbildung 21: Schematische Darstellung der erweiterten Einteilung verschiedener Risswachstumsstadien nach [89].	38
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Stadium II-Risswachstums nach [90].	39
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Stadium II-Risswachstums durch alternierend aktivierte Gleitsysteme nach [91].	40
Abbildung 24: Zyklische Spannung-Dehnung-Kurve mit charakteristischen Versetzungsanordnungen nach [78, 97 bis 100].	42

Abbildung 25: Schematische Darstellung der Aufnahme von Wasserstoff von Metallen. Die Aufnahme erfolgt über die Teilschritte molekulare Adsorption (1), Dissoziation (2), Absorption (3) und Diffusion im Metall (4), nach [133].	46
Abbildung 26: Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsreaktionen an einer Metalloberfläche, nach [133].	47
Abbildung 27: a) Wasserstofflöslichkeit und b) Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit in ferritischen und austenitischen Stählen in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusammenstellung von Ergebnissen verschiedener Autoren nach [134].	48
Abbildung 28: Schematische Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Wasserstoffeinlagerung im Werkstoff: a) interstitiell gelöst im Gitter, b) Anlagerung an einem Substitutionsatom, c) Ansammlung an einer Versetzung und d) Ansammlung an einer Korngrenze, nach [35].	49
Abbildung 29: Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und der Aktivierungsenergie von Fallen interstitiell, reversibel und irreversibel nach [140].	50
Abbildung 30: Rissausbreitungsrate als Funktion der Versuchsfrequenz an einem Typ-304-Edelstahl [142].	51
Abbildung 31: Schematische Darstellung des HELP-Effektes nach [2].	56
Abbildung 32: Schematische Darstellung des HEDE Effektes a) in der Matrix, b) durch absorbierten Wasserstoff und c) durch Wasserstoff an Partikel-Matrix Schnittstelle nach [2].	57
Abbildung 33: Schematische Darstellung des AIDE Mechanismus nach [2].	59
Abbildung 34: Schematische Darstellung der Kombination der AIDE, HELP und HEDE Effekte nach [2].	60
Abbildung 35: Schematische Änderung der durch Wasserstoff geänderten Kurvenverläufe im da/dN über ΔK -Diagramm nach [193, 195, 196].	63

Abbildung 36: Repräsentative Mikrostrukturen der untersuchten Werkstoffe a) X2-9 , b) X2-12 und c) X3.	66
Abbildung 37: Mittels FIB eingebrachte Kerbe in der Aluminiumknetlegierung EN- AW 6082, [208].....	70
Abbildung 38: a) Kerbapparat, b) Vergrößerung der Probeneinspannung und der Rasierklinge, c) Erodierkerbgeometrie und d) Rasierklingengerbgeometrie.	71
Abbildung 39: Probengeometrie der Servohydraulikprobe mit einseitiger „Shallow- Notch“.	72
Abbildung 40: Probenform der Miniaturprüfmaschine.....	73
Abbildung 41: Aufbau der elektromechanischen Miniaturprüfmaschine.	73
Abbildung 42: Schematische Beschreibung von a) Indentierungshystereseschleife mit Definition der plastischen Indentierungstiefenamplitude $h_{a,p}$ und b) $h_{a,p}$ -N-Kurven, die bei zyklischen Indentierungsversuchen nach [67-69] erhalten wurden.....	76
Abbildung 43: Riegelförmige Beladungsproben mit 1 g Unterteilung.	78
Abbildung 44: Entnahmerichtungen der konventionellen TEM-Lamellen.....	79
Abbildung 45: Schematischer Ablauf der TEM-Probenpräparation mittels FIB [218].	82
Abbildung 46: Exemplarische Darstellung einer Rissinitiiierung in einem Gleitband einer unbeladenen Referenzprobe(X2-12, an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 66.000 Zyklen).....	85
Abbildung 47: Exemplarische Darstellung verschiedener Rissinitiiierungen in einer mit Wasserstoff vorbeladenen Probe (X2-12, vorbeladen an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 44.000 Zyklen) a) an einem Korngrenztripelpunkt, b) in der Übersicht und c) im Spannungsschatten des ersten Risses.	86
Abbildung 48: Exemplarische Darstellung der Rissinitiiierung in X3-Ermüdungsproben (X3, an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=665$ MPa): a) Referenzzustand mit Rissinitiiierung innerhalb	

eines ehemaligen Austenitkorns (Aufnahme bei 45.000 Zyklen) und b) H₂-vorbelastener Zustand mit Rissinitiierung an einer ehemaligen Austenitkorngrenze (Aufnahme bei 60.000 Zyklen); jeweils nachgezeichnet..... 87

Abbildung 49: Risswachstumskurven von a) X2-9 und b) X2-12; gemessen an vorbelastenen Proben (gepunktet) und Referenzproben (durchgezogen). Spannungsamplituden X2-9-Referenz: $\Delta\sigma/2=460$ MPa, X2-9-H₂: $\Delta\sigma a=430$ MPa, Referenzzustand und belasteter Zustand des X2-12: $\Delta\sigma a=365$ MPa. 90

Abbildung 50: Exemplarische Darstellung der Wechselverformungskurven des X2-12 in a) mit Wasserstoff belastenen Zustand und b) unbelastenen Referenzzustand. 92

Abbildung 51: Exemplarische Darstellung der Risswachstumsgeschwindigkeit in einer vorbelastenen X2-12 Probe (vorbelasten an Luft getestet mit $\Delta\sigma a=365$ MPa, 44.000 Zyklen, Risslängenmessung alle 10.000 Zyklen bis 40.000 Zyklen, danach alle 1.000 Zyklen) auf linke und rechte Rissfront aufgelöst. 93

Abbildung 52: Exemplarische Darstellung (X2-9, Referenzzustand an Luft getestet, $\Delta\sigma a=460$ MPa, 45.000 Zyklen) eines a) Rissverlaufs und b) der Martensitbildung um den Rissverlauf (grün: Martensit, rot: Austenit) sowie c) die IPF (inverse pole figure)-Darstellung um die Rissspitze. 94

Abbildung 53: Exemplarische Darstellung der Rissverläufe in a) einer vorbelastenen Probe (X2-12, vorbelasten an Luft getestet, $\Delta\sigma/2=365$ MPa, 44.000 Zyklen) und c) einer Referenzprobe (X2-12, an Luft getestet, $\Delta\sigma a=365$ MPa, 66.000 Zyklen) sowie der zugehörigen Martensitbildung b) und d). 94

Abbildung 54: X2-9 Risswachstumskurven, gemessen an vorbelastenen Proben (gepunktet) und Referenzproben (schwarz), $\Delta\sigma a=460$ MPa. 96

Abbildung 55: Rissverläufe in vorgekerbten Ermüdungsproben des X2-9 im a) mit Wasserstoff vorbelastenen Zustand (bei 2.500 Zyklen) und b) unbelastenen Referenzzustand (bei 4.000 Zyklen). 96

Abbildung 56: Risswachstumskurven des X3, unbeladen als Referenz in Vakuum (punktgestrichelt) und Laborluft (durchgezogene Linien mit Markierung) sowie vorbeladen an Laborluft (gepunktet mit Markierung), $\Delta\sigma = 665$ MPa.	98
Abbildung 57: H ₂ -Gehalt von gasbeladener (schwarz) und elektrochemisch beladener (gepunktet) Wasserstoffproben, ermittelt mittels LECO Wasserstoffanalysator.	99
Abbildung 58: X3-Risswachstumskurven, gemessen an unterschiedlich vorbeladenen Proben (mit Markierung) und Referenzproben (ohne Markierung), $\Delta\sigma = 665$ MPa.	100
Abbildung 59: Exemplarische EBSD-Scans der Rissverläufe sowie detektierte Rissinitiationsorte des X3 von a) unbeladener Referenzprobe in Vakuum, b) unbeladener Referenzprobe an Laborluft, c) gasbeladener Probe und d) elektrochemisch beladener Probe	101
Abbildung 60: h _{a,p} -N-Kurven von Referenzproben sowie vorbeladenen Proben des X2-9 und X2-12 mit a) 1 N und einem Vickers-Indenter sowie b) 5 mN und einem Berkovich-Indenter.	103
Abbildung 61: Vergleich der Martenshärte HM und des zyklischen Härteexponenten CHT _{eff} von Referenzproben sowie vorbeladenen Proben, bestimmt mit 1 N und dem PhyBaL _{CHT} -Verfahren.	104
Abbildung 62: Auslenkungsamplitude-N-Kurven mit Markierung der registrierten Events der vorbeladenen Proben a) X2-9-H2 und c) X2-12-H2, sowie der unbeladenen Referenzproben b) X2-9-ref und d) X2-12-ref.	105
Abbildung 63: Anzahl der registrierten Events für die vorbeladenen Proben X2-9-H2 und X2-12-H2, sowie der unbeladenen Referenzproben X2-9-ref und X2-12-ref.	105
Abbildung 64: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz im Lieferzustand (0 Zyklen): a) regellos angeordnete Versetzungen, b) Versetzungen an Korngrenze und c) Stapelfehler mit Versetzungen.	107

Abbildung 65: TEM-Aufnahmen des X2-9-Referenz im Lieferzustand (0 Zyklen): a) und b) Stapelfehler und umliegend versetzungsarme Bereiche und c) sich kreuzende Gleitbänder mit Keimstelle des α' -Martensits.	107
Abbildung 66: TEM-Aufnahmen des unbelasteten, mit Wasserstoff vorbeladenen X2-12 (0 Zyklen): a) teilweise regellose Versetzungen, b) Stapelfehler und c) Versetzungsaufstau.	108
Abbildung 67: TEM-Aufnahmen des vorbeladenen X2-9 im Lieferzustand (0 Zyklen): a) sich kreuzende Gleitbänder, b) Stapelfehler und umliegend versetzungsarme Bereiche und c) Partialversetzungen in Gleitebene.....	109
Abbildung 68: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a = 430$ MPa, 60.000 Zyklen), senkrecht zur Probenachse entnommen: a) primäres und sekundäres Gleitsystem, b) beginnende Ausbildung von Zellstrukturen, c) Stapelfehler.	110
Abbildung 69: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a = 430$ MPa, 60.000 Zyklen), parallel entnommen: a) beginnende Ausbildung von Zellstrukturen, b) Mikrozwillinge, c) an persistente Gleitbänder erinnernde Leiterstrukturen.	110
Abbildung 70: TEM-Aufnahmen des vorbeladenen X2-12 aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a 430$ MPa, 50.000 Zyklen), senkrecht entnommen: a) und b) primäre und sekundäre Gleitsysteme und c) Versetzungsanordnung zu Subkorngrenzen.	111
Abbildung 71: TEM-Aufnahmen des X2-12-H2 aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a 430$ MPa, 50.000 Zyklen), parallel entnommen: a) und b) Wandstrukturen und c) beginnende Zellbildung (<i>tangles</i>).	112
Abbildung 72: FIB-Lamelle einer X2-12-Referenzprobe ($\Delta\sigma_a 365$ MPa, 46.000 Zyklen): a) Entnahmeposition an der Rissspitze, senkrecht zur Belastungsrichtung, b) Lamellenübersicht (STEM) und c) Versetzungsanordnung um Rissspitze (STEM).....	113

Abbildung 73: FIB-Lamelle einer X2-9-Referenzprobe ($\Delta\sigma$ 460 MPa, 70.000 Zyklen):
a) und b) nadelförmige Struktur und c) Zwillingskorngrenze.113

Abbildung 74: FIB-Lamelle einer vorbelasteten X2-12 Probe ($\Delta\sigma$ 365 MPa, 46.000 Zyklen):
a) Entnahmeposition an Risssspitze, senkrecht zur Belastungsrichtung, b)
Lamellenübersicht (STEM), c) und d) Versetzungsanordnung um die Risssspitze (STEM),
e) und f) Subkorngrenzen.115

Abbildung 75: FIB-Lamelle einer vorbelasteten X2-9 Probe: a) und b) umgeklappte
Bereiche und c) nadelförmige Martensitbereiche.115

Abbildung 76: Exemplarische TEM-Aufnahmen einer X3-Referenzprobe im unverformten
Zustand, a) nadelförmige Mikrostruktur, b) hohe Versetzungsdichte ohne ausgeprägte
Versetzungszellstruktur und c) Zwillingsgrenze.116

Abbildung 77: Exemplarische Darstellung eines Korngrenzentrampelpunktes als
Rissinitiationsort (Markierung) in den austenitischen Ermüdungsproben a)
Korndarstellung, b) IPF-Kontrast und c) Phasenkontrast (rot: austenitische Phase, grün:
martensitische Phase).120

Abbildung 78: Modellhafte Ablaufdarstellung einer Rissinitiation an
Korngrenzentrampelpunkten.121

Abbildung 79: Schematische Darstellung der Gleitbandmorphologie und
Rissinitiationsorte in Referenz- und vorbelasteten Proben.123

Abbildung 80: Exemplarische Darstellung der Mikrostruktur nach Ermüdung einer X2-9
Probe in Vakuum, ausgeprägte Plastifizierung und Martensitbildung; links:
Phasenkontrast, rechts: IPF-Kontrast.128

Abbildung 81: Bruchlastwechselzahl N_B in Abhängigkeit vom Medium bei
Raumtemperatur für den Werkstoff X2-12 (X2-CrNi19-11 mit 12,36 % Nickel) [8].133

Abbildung 82: Kraft-Weg-Diagramme der Zugversuche des X2-12 (X2-CrNi19-11 mit
12,36 % Nickel) bei -50°C, a) in Helium und b) in Wasserstoff, nach [8].133

Abbildung 83: Kraft-Weg-Diagramme der Zugversuche des X2-9 (X2-CrNi19-11 mit 9,07 % Nickel) bei Raumtemperatur, a) in Helium und b) in Wasserstoff, unbearbeitet entnommen aus [8].....	135
Abbildung 84: Risswachstumsverhalten aufgetragen als da/dN über ΔK für natürlich gebildete Ermüdungsrisse; a) X2-12, b) X2-9; rot: vorbeladene Proben, schwarz: Referenzproben.....	136
Abbildung 85: Exemplarischer Vergleich der Martensitbildung in X2-12 a) vorbeladene Probe (365 MPa, 46.000 Zyklen), b) Referenzprobe (365 MPa, 66.000 Zyklen) und c) unbeladene Proben in 10 MPa H ₂ -Atmosphäre (270 MPa, 24.000 Zyklen) nach [199]; obere Reihe: Phasenkontrast, untere Reihe: IPF-Kontrast.....	137
Abbildung 86: Darstellung der Martensitbildung in a) und b) X2-9 Referenzprobe ($\Delta\sigma_a = 460$ MPa, 30.000 Zyklen) und c) und d) vorbeladenen Probe (430 MPa, 35.000 Zyklen); a) und c): IPF-Kontrast, b) und d): Phasenkontrast	139
Abbildung 87: Gegenüberstellung der Stapelfehlerenergie und der damit ausgebildeten Mikrostrukturen in TEM Proben von a) X2-9 und b) X2-12.....	140
Abbildung 88: Darstellung der Martensitbildung des X2-9 ($\Delta\sigma_a = 325$ MPa) in a) 10 MPa Helium und b) 10 MPa H ₂ -Atmosphäre [250, 251].	140
Abbildung 89: Exemplarische Darstellung eines direkt nach der Rissinitiierung alternierenden Rissverlaufs im Stadium Ib.	141
Abbildung 90: TEM-Aufnahmen des X2-12 a, c) in Referenzzustand und b, d) in vorbeladenen Zustand, a) und b) STEM-Aufnahmen, c) und d) TEM-Aufnahmen.	145
Abbildung 91: TEM-Aufnahmen von X2-9 a, c) in Referenzzustand und b, d) vorbeladener Zustand.....	146
Abbildung 92: Schematische Darstellung verschiedener Zellstrukturen und der daraus resultierenden Rissausbreitung in Referenz (rot markiert)- und Wasserstoffproben (blau markiert) des a) X2-9 und b) X2-12.	149

Abbildung 93: Gegenüberstellung der Risswachstumsraten da/dN über ΔK , gemessen an vorbeladenen Proben (gepunktet) und Referenzproben (schwarz) des X2-9.	152
Abbildung 94: Vergleich des Risswachstumsverhaltens unter dem Einfluss von Wasserstoff a) SUS304, $\Delta\sigma_a=280$ MPa, $R=1$ und b) SUS316 $\Delta\sigma_a=280$ MPa, $R=1$ [200].	152
Abbildung 95: Bruchlastwechselzahl N_B in Druckhelium und –wasserstoff (10 MPa) bei RT für den Werkstoff X3 (X3CrNiMo13-4), $R=0,1$ [8].	155
Abbildung 96: Exemplarischer Rissverlauf in einer vorbeladenen X3-Probe.	157
Abbildung 97: Analyse des Risspfades entlang von Blockgrenzen in einem nanostrukturierten Bainit; BB: Blockgrenze, TB: Zwillingsgrenze, PB: Paketgrenze [257].	158

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elastische Konstanten für Einkristalle [14, 15].	7
Tabelle 2: Gleitsysteme der krz sowie kfz Gitterstrukturen nach [16].....	8
Tabelle 3: Temperatur zur Phasenstabilität sowie Chrom- und Nickeläquivalente für die Werkstoffe X2-9 und X2-12.	66
Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in [Masse-%], [8].	67
Tabelle 5: Parameter beim elektrochemischen Dünnen der untersuchten Werkstoffe.	80

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens kurzer Ermüdungsrisse in drei Edelstählen bei zyklischer Belastung und unter dem Einfluss von Wasserstoff. Hierfür wurden *in-situ* Versuche sowohl an einer servohydraulischen Prüfmaschine als auch an einer Miniaturprüfmaschine durchgeführt. Diese Charakterisierung ist wichtig, da die Lebensdauer von Bauteilen stark von der Kurzrisssausbreitung dominiert werden kann.

Untersucht wurden zwei sich durch ihren Nickelgehalt unterscheidende, metastabile austenitische Edelstähle (X2CrNi19-9 und X2CrNi19-12) sowie ein rein martensitischer Stahl (X3CrNiMo13-4). Dafür wurden mit Wasserstoff vorbeladene Proben mit entsprechenden unbeladenen Proben als Referenz verglichen. Sowohl der X2CrNi19-9 als auch der X2CrNi19-12 neigen zu verformungsinduzierter Martensitbildung während der Ermüdung, wobei der X2CrNi19-9 durch seinen geringeren Nickelgehalt leichter Martensit bildet.

Während die Rissausbreitungsgeschwindigkeit in X2CrNi19-12-Proben kaum durch den anwesenden Wasserstoff beeinflusst wird, zeigt sich der X2CrNi19-9 bei niedrigerem Nickel- und höherem Martensitgehalt wesentlich anfälliger gegenüber Wasserstoff. So erhöht sich die Rissausbreitungsgeschwindigkeit in diesen Proben durch den anwesenden Wasserstoff deutlich.

Als ausgeprägte Antwort auf die Anwesenheit von Wasserstoff kann die Veränderung der Rissinitiierungsorte und der Gleitbandmorphologie bei beiden austenitischen Edelstählen genannt werden. Während Risse in Referenzproben an Gleitbändern und Korngrenzen initiieren, starten sie bei mit Wasserstoff vorbeladenen Proben an großen mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen-Tripelpunkten.

Den größtmöglichen Einfluss von Wasserstoff auf die Ermüdungseigenschaften zeigen die martensitischen X3CrNiMo13-4-Proben. Hier kommt es in mit Wasserstoff vorbeladenen Proben zu einer deutlich höheren Risswachstumsrate.

Summary

The present work deals with the characterisation of the propagation behaviour of short fatigue cracks in three stainless steels under cyclic loading and under the influence of hydrogen. For this purpose in-situ tests were carried out on a servo-hydraulic testing machine as well as on a miniature testing machine. This characterisation is important because the lifetime of components can be strongly dominated by short crack propagation.

Two meta-stable austenitic stainless steels (X2CrNi19-9 and X2CrNi19-12), which differ in their nickel content, and one completely martensitic steel (X3CrNiMo13-4) were investigated.

For this purpose, with hydrogen precharged samples were compared with corresponding uncharged samples as reference. Both the X2CrNi19-9 and the X2CrNi19-12 tend to deformation-induced martensite formation during fatigue, whereas the X2CrNi19-9 shows, due to its lower nickel content, a higher tendency to deformation-induced martensite formation.

While the crack propagation rate in X2CrNi19-12 samples is hardly influenced by the hydrogen present, X2CrNi19-9 is significantly more susceptible to hydrogen. Therefore, the crack propagation speed in these samples is significantly increased by the presence of hydrogen.

A pronounced response to the presence of hydrogen is the change in crack initiation sites and slip band morphology in both austenitic stainless steels. While cracks initiate in reference samples at slip bands and grain boundaries, cracks in precharged samples start at large micro-structural defects such as grain boundary triple points.

The martensitic X3CrNiMo13-4 samples show the greatest possible influence of hydrogen on the fatigue properties. Precharged samples show a significantly higher crack growth rate.

1 Einleitung

Vor 20 Jahren, im Jahre 1999 entwickelte die BMW Group das erste unter seriennahen Bedingungen gebaute Fahrzeug mit Wasserstoff als Energieträger für einen bivalenten Verbrennungsmotor. Bereits damals wurde in einem doppelwandigen Stahltank Wasserstoff mit der Menge von ca. 140 l durch Druck und tiefe Temperaturen flüssig gelagert. Diese Menge reichte für den damals vorgestellten 7er BMW im Wasserstoffbetrieb für eine Reichweite von ca. 350 km. Dabei wird der flüssig mitgeführte Wasserstoff dem als Benzinmotor entwickelten Motor zugeführt. Durch die zusätzlich eingebaute Wasserstofftechnik konnte der Kunde während der Fahrt zwischen Wasserstoff und Benzin als Kraftstoff wählen [1]. Die damalige Werbung ging davon aus, dass im Jahre 2020 50 % aller Neufahrzeuge und 20 % des Fahrzeugbestandes als Wasserstofffahrzeug auf deutschen Straßen fahren.

Was sich zunächst als eine pathetisch technische Werbebeschreibung liest, ist hervorragend geeignet, um die Motivation dieser Arbeit zu beschreiben. Wir schreiben das Jahr 2020 und die Liste an serienmäßig verfügbaren Wasserstofffahrzeugen umfasst acht Fahrzeuge verschiedener Hersteller. Die verfügbaren Fahrzeuge funktionieren allerdings nicht nach dem Prinzip, welches BMW für die „Zukunft“ erdacht hat, sondern auf der Umwandlung von Wasserstoff in elektrische Energie mittels Brennstoffzelle. Damit entfällt bei modernen Wasserstofffahrzeugen der Ottomotor komplett.

Der Tatsache, dass sich Wasserstoffautos bisher nicht auf breiter Basis durchgesetzt haben, ist auf verschiedenen Faktoren gegründet. Zunächst sei die gesamtgesellschaftliche Akzeptanz und der damit fehlende Wille der Politik zu nennen. Diese führte dazu, dass die Entwicklung von Ottomotoren lange Zeit Vorrang hatte. Dieses Verhalten veränderte sich spätestens, seit die Automobilindustrie durch immer schwerer zu erreichende Emissionsziele zu einem Betrug an den Verbrauchern „gezwungen“ wurde und bei den Abgaswerten betrogen hat. Durch groß angelegte, weltweite Klagewellen sowie einem verstärkten Umweltbewusstsein findet in der Gesellschaft und auch seitens der Automobilbauer ein Umdenken statt, was zu einer verstärkten Entwicklung von elektrisch angetriebenen Autos führt.

Bei der Entwicklung von elektrischen Antrieben liegt dabei der Fokus noch auf batteriebetriebenen Fahrzeugen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Infrastruktur zur Aufladung von Batterien eine wesentlich geringere Investition als das Bauen von Wasserstofftankstellen erfordert. Zur Installation einer Batterieladesäule ist lediglich eine entsprechend dimensionierte Stromzuleitung notwendig; eine solche Säule selber ist bereits ein Serienprodukt und für Endverbraucher erschwinglich. Um Wasserstoff wirtschaftlich und effizient zu lagern, benötigt es große Tanks, die unter hohem Druck und tiefen Temperaturen stehen. Damit wird nicht nur die Lagerung, sondern auch die Belieferung solcher Tankstellen gegenüber dem Brennstoff Benzin zu einer technischen Meisterleistung. Jedoch ist die fehlende und schwer zu etablierende Infrastruktur nur ein Teil der Erklärung, warum sich Wasserstoff bisher nicht als Energieträger im Fahrzeugbau durchgesetzt hat.

Das viel schwerer wiegende Argument ist die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen durch den Kontakt mit Wasserstoff und dem damit verbundenen Risiko bei der mechanischen Auslegung. Da es im Sinne der Ressourcenschonung ist, sowohl bei Herstellung als auch im Betrieb leichte Bauteile einzusetzen, können mit Wasserstoff beaufschlagte Bauteile nicht überdimensioniert werden, nur um einen vorzeitigen Schaden im Betrieb zu vermeiden. Das Phänomen, auch bekannt als Wasserstoffversprödung, wurde in den letzten Jahrzehnten an gerade für den Automobilbau interessanten Edeltählen erforscht. Hierzu gehören Versuche, das Schädigungsverhalten in Zusammenhang mit Wasserstoff auf Mechanismen zu reduzieren, die zu einem Verständnis der Schädigungsentwicklung führen sollen. Einen Überblick über die populärsten Schädigungsmechanismen liefert Lynch in seinem Übersichtsartikel aus dem Jahre 2012 [2]. Die wohl am häufigsten zitierten Mechanismen sind der HELP (**H**ydrogen-**E**nhanced **L**ocalised **P**lasticity: wasserstoffinduzierte, lokalisierte Plastizität), HEDE (**H**ydrogen-**E**nhanced **D**ecohe**S**ion: wasserstoffinduzierte Dekohäsion) und AIDE-Mechanismus (**A**dsorption-**I**nduced **D**islocation **E**mission: adsorptionsinduzierte Versetzungsemission). Diese können sowohl alleine als auch in kombinierter Form während verschiedener Phasen der Ermüdung auftreten, während der sich der dominante Schädigungsmechanismus ändern kann.

In der Literatur wird der Wasserstoffeffekt vorwiegend unter monotoner Belastung [3, 4] oder bei der Langrissausbreitung [5, 6] untersucht. Über die wirkenden Mechanismen während der Rissinitiierungs- sowie Kurzrisswachstumsphase liegen nur wenige Informationen vor. Doch gerade diese Phase kann nach Krupp [7] ca. 90% der Lebensdauer eines Werkstoffs ausmachen.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Identifizierung der relevanten Wasserstoffmechanismen der Ermüdungsrissbildung und der Ermüdungsrissausbreitung von mikrostrukturell kleinen Ermüdungsrissen. Hierzu wurden drei artverschiedene Edelstähle untersucht, welche bereits in einem Vorgängerprojekt [8] der Materialprüfungsanstalt Stuttgart (MPA) mittels Finanzierung der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV) unter dem Einfluss von Druckwasserstoff charakterisiert wurden. Dabei handelt es sich um zwei metastabile austenitische Edelstähle, welche sich durch ihren Nickelgehalt unterscheiden, sowie um einen rein martensitischen Edelstahl.

Es wurden *in-situ* Ermüdungsversuche an mit Wasserstoff vorbeladenen Proben sowie an unbeladenen Referenzproben durchgeführt und skalenübergreifend analysiert. Die Versuchstechnik umfasste sowohl eine am Lehrstuhl¹ entwickelte *in-situ* Miniaturprüfmaschine für die Nutzung im Rasterelektronenmikroskop als auch eine konventionelle servohydraulische Universalprüfmaschine, die dank Vakuumrezipienten Versuche unter Ausschluss von Atmosphäre ermöglicht. Des Weiteren wurden in einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Werkstoffkunde in Kaiserslautern sowie dem Lehrstuhl für Oberflächentechnik in Siegen Indentierungsversuche auf verschiedenen Skalen durchgeführt. Dabei standen bei allen Versuchen die Rissinitiierungsphase sowie die Kurzrissausbreitung im Fokus der Arbeit. Des Weiteren wurden Mikrostrukturuntersuchungen durchgeführt, welche von einfachen lichtmikroskopischen Aufnahmen bis hin zu TEM-Aufnahmen reichten.

¹ Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Siegen

Die so generierten Versuchsergebnisse wurden in einem parallel durchgeführten Forschungsvorhaben durch Herrn Volker Schippl genutzt, um ein mechanismenbasiertes Kurzrissausbreitungsmodell, welches mit der Randelementemethode abgebildet wurde, zu entwickeln. Dieses kann u.a. dazu eingesetzt werden, basierend auf realen Versuchsergebnissen synthetische Mikrostrukturen zu entwickeln, die eine geringere Anfälligkeit gegenüber einem schädigenden Wasserstoffeinfluss aufweisen. Die Forschungsergebnisse aus diesem Forschungsprojekt werden in dieser Arbeit nicht weiter thematisiert.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen

2.1.1 Aufbau metallischer Werkstoffe

Um verschiedene Gruppen von Werkstoffen in der Werkstofftechnik zu charakterisieren und zu kategorisieren, werden der atomare Aufbau sowie die vorherrschenden Bindungsarten zu übergeordneten Strukturen genutzt. Hier soll ausschließlich auf den atomaren Aufbau von metallischen Werkstoffen eingegangen werden, welcher durch die metallische Bindung beschrieben wird. Metallatome besitzen auf ihrer äußersten Schale weniger als vier Elektronen, wobei diese Valenzelektronen nur sehr schwach an den Atomkern gebunden sind. Zwischen mehreren Metallatomen bildet sich die metallische Bindung aus, wobei die Valenzelektronen ein gemeinsames Elektronengas bilden [9]. Die typischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe (beispielsweise gute Verformbarkeit und gute Wärmeleitfähigkeit) lassen sich durch die metallische Bindung erklären. Der kristalline Aufbau von Metallen kann aus dem Bestreben eines energetisch günstigen Aufbaus abgeleitet werden. Dabei streben die Atome eine möglichst dichte Packung an, wodurch sich geordnete Elementarzellen aus periodisch auftretenden Anordnungen ausbilden, was sich mikroskopisch als kristalliner Aufbau zeigt [9]. Häufig vorkommende Atomanordnungen sind in Abbildung 1 dargestellt. Zur Charakterisierung der Gitterstrukturen dienen die Abstände der Eckatome, wobei die kubischen Kristallstrukturen nur durch den Parameter a beschrieben werden, während hexagonale Strukturen die Parameter a und c zur Beschreibung benötigen. Ebenfalls in Abbildung 1 dargestellt sind die für die jeweiligen Gitterstrukturen wichtigen Gleitebenen, welche zur Beschreibung der im Kristallgitter stattfindenden plastischen Verformung notwendig

sind.

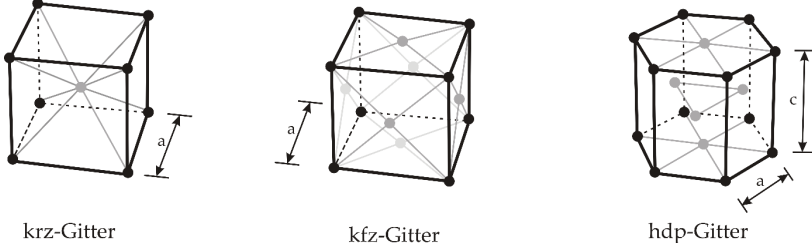


Abbildung 1: Metallische Kristallstrukturen nach [10].

2.1.2 Elastisches und plastisches Verformungsverhalten metallischer Werkstoffe

Elastisches Werkstoffverhalten

Werden metallische Werkstoffe mechanisch belastet, wird die eingebrachte Verformung zunächst durch elastische Verzerrungen des metallischen Gitters aufgenommen [11]. Diese Verzerrung führt zu keiner bleibenden Veränderung des Metallgitters und ist daher als reversibel anzusehen. Durch eine externe Belastung vergrößern sich die Gitterparameter in Belastungsrichtung, was gleichzeitig zu einer Querkontraktion und damit einer Reduktion der Gitterparameter quer zur Belastungsrichtung führt. Makroskopische Materialkennwerte können quasiisotrop angenommen werden, wobei der Elastizitätsmodul E der wichtigste Kennwert zur Beschreibung des elastischen Materialverhaltens ist. Dieser beschreibt die Steifigkeit eines Werkstoffs, welche wiederum die Nachgiebigkeit gegenüber äußeren Belastungen im linear elastischen Bereich darstellt [10]. Der Zusammenhang von äußerer Spannung σ , von E -Modul sowie der aus der äußeren Belastung (Spezialfall des einachsigen Zugs) resultierenden Dehnung ε wird als *Hookesches Gesetz* beschrieben (Gl. (1)).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

Die mikroskopischen Kennwerte unterscheiden sich durch ihre Anisotropie von den makroskopischen Kennwerten. Dies ist darin begründet, dass jedes Korn eine individuelle

Anordnung der Kristallstruktur aufweist und damit einen anisotropen, da richtungsabhängigen Elastizitätsmodul besitzt. Diese lokale Anisotropie kann mittels Anisotropiefaktor A nach Gl. (2) berechnet werden [10, 12] und gibt die Abweichung des anisotropen Verhaltens gegenüber dem isotropen Fall an.

$$A = \frac{2 \cdot c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (2)$$

Die elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} werden einer Steifigkeitsmatrix entnommen, deren Werte experimentell durch Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen in Einkristallen ermittelt werden [13]. Für austenitische sowie martensitische Phasen wurden von Ledbetter [14] und Kim und Johnson [15] die der Tabelle 1 zu entnehmenden Werte ermittelt.

Tabelle 1: Elastische Konstanten für Einkristalle [14, 15].

Phase	c_{11} [GPa]	c_{12} [GPa]	c_{44} [GPa]	A	Literatur
Austenitische Phase γ in 304L	209	133	121	3,18	[14]
Martensitische Phase α'	232	135	116	2,39	[15]

Vor allem in Einkristallen wird die elastische Anisotropie gezielt genutzt, um zum Beispiel in Triebwerksschaufeln thermische Spannungen zu reduzieren, indem der E-Modul in Spannungsrichtung minimiert wird [10]. Die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe sind polykristallin aufgebaut, womit sie aus Körnern verschiedener Orientierungen bestehen und die lokale Anisotropie zu lokalen Spannungsüberhöhungen führt. Hierdurch wird nicht nur eine Rissinitiierung unter zyklischer Belastung lokal begünstigt, sondern auch das weitere Risswachstum beeinflusst, worauf in späteren Kapiteln eingegangen wird.

Plastisches Werkstoffverhalten

Durch äußere Belastung oberhalb des linear elastischen Bereichs kommt es im Werkstoff zu einer plastischen, also bleibenden Verformung. Im Gegensatz zu den Vorgängen der elastischen Verformung kommt es durch die eingeleitete Energie zu einer irreversiblen Verformung, da sie nicht durch eine gleichmäßige Gitterverzerrung aufgenommen werden kann. Der Spannungsabbau resultiert aus der Bewegung (Umklappvorgang zwischen Atombindungen) zweidimensionaler, linienförmiger Gitterdefekte. Solche Gitterdefekte lassen sich idealisiert in Stufen- und Schraubenversetzungen kategorisieren, treten in Realität aber in Mischformen auf und gleiten auf den gitterspezifischen Gleitebenen in Gleitrichtung ab [16]. Die für diese Arbeit relevanten krz sowie kfz Gitterstrukturen mit ihren Gleitebenen und -richtungen werden in Tabelle 2 zusammengefasst und sind in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 2: Gleitsysteme der krz sowie kfz Gitterstrukturen nach [16].

Gitterstruktur	Gleitebene	Gleitrichtung	Anzahl der nichtparallelen Ebenen	Anzahl der Gleitrichtungen pro Ebene	Anzahl der Gleitsysteme
krz	{110}	$\langle 111 \rangle$	6	2	12
	{112}	$\langle 111 \rangle$	12	1	12
	{123}	$\langle 111 \rangle$	24	1	24
kfz	{111}	$\langle 110 \rangle$	4	3	12

Während die krz Gitterstruktur keine dichtest gepackte Ebene besitzt, weist die kfz Gitterstruktur derer vier auf, auf denen sich jeweils drei mögliche Gleitrichtungen befinden. Für das krz Gitter ergeben sich aus den dicht gepackten Ebenen des Typs {110} und den dichtest gepackten Richtungen des Typs $\langle 111 \rangle$ insgesamt sechs Gleitebenen mit jeweils zwei möglichen Gleitrichtungen. Insgesamt weist das krz Gitter 48 mögliche Gleitsysteme auf, da ähnlich dicht gepackte Ebenen des Typs {112} sowie {123} hinzukommen.

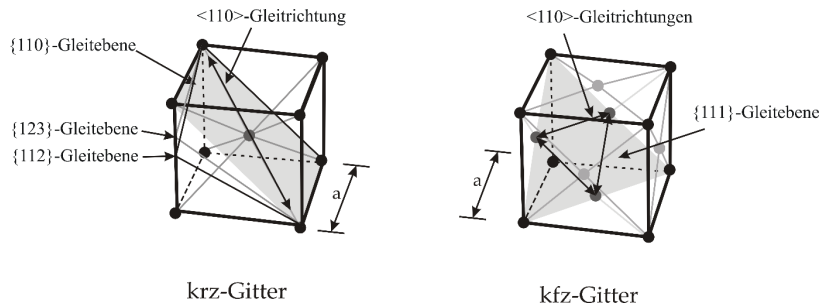


Abbildung 2: Gleitsysteme und -richtungen der krz- und kfz-Gitterstrukturen nach [7].

Auf den zuvor beschriebenen Gleitsystemen bewegen sich Versetzungen, wenn eine kritische Schubspannung überschritten wird. Die auf ein einzelnes Gleitsystem oder Korn wirkende Schubspannung lässt sich nach dem *Schmidschen* Schubspannungsgesetz (Gl. (3), Abbildung 3) beschreiben. Ein hoher Wert des *Schmid*faktors F_s (Maximalwert liegt bei $F_s=0,5$) in einem Gleitsystem oder Korn bedeutet hierbei, dass eine höhere Schubspannung vorliegt als in anderen, in Bezug zu setzenden Gleitsystemen bzw. Körnern [17].

$$\tau = F_s \cdot \sigma \quad F_s = \cos\varphi \cdot \cos\omega \quad (3)$$

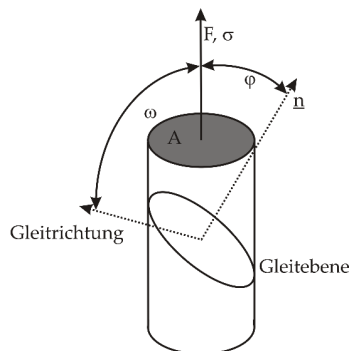


Abbildung 3: Grafische Darstellung zur Ermittlung des Schmidfaktors nach [17].

Die Bewegung einer Versetzung bedeutet die Verringerung der Energie, wobei es gerade in kfz Gitterstrukturen zu einer Aufspaltung einer Versetzung auf der {111}-Gleitebene in zwei Teilversetzungen, sogenannte *Shockley-Partialversetzungen* kommen kann (Gl. (4)).

Die Entstehung zweier Shockley-Partialversetzungen in der {111}-Ebene wird in Abbildung 4 dargestellt. Der reguläre Platztausch (Abgleitung) mit dem Burgersvektor b_1 wäre energetisch ungünstiger als eine Aufspaltung in die Burgersvektoren b_2 und b_3 . Dass die Aufspaltung eine Verringerung der Energie bedeutet, lässt sich aus Gl. (5) ableiten, da sich die Energie einer Versetzung quadratisch mit dem Betrag des Burgers-Vektors erhöht.

$$\frac{a}{2} [1\bar{1}0] = \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6} [1\bar{2}1] \quad (4)$$

$$\text{Mit } E = \frac{1}{2} G \cdot b^2 \quad (5)$$

folgt $\left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot 2 > \left(\frac{a}{6}\right)^2 (6+6)$ bzw. $\frac{a^2}{2} > \frac{a^2}{3}$

Die elastische Wechselwirkung der beiden Partialversetzungen führt zu einer Abstoßung, wodurch sich eine der beiden Partialversetzungen bewegt. Diese Bewegung führt zur Erzeugung eines Stapelfehlers. Dabei ist dieser Vorgang nur begrenzt möglich, da die auf eine Shockley-Partialversetzung wirkenden anziehenden Kräfte bei höheren Stapelfehlerenergien zunehmen und da durch die Dissoziationsbreite reduzieren. Die Aufspaltungsweite d_A (Gl. (6)) eines solchen Stapelfehlers ist umgekehrt proportional zur Stapelfehlerenergie γ_{SF} (siehe auch Kapitel 2.1.3) [18]:

$$d_A = \frac{G \cdot b^2}{4 \cdot \pi \cdot \gamma_{SF}} \quad (6)$$

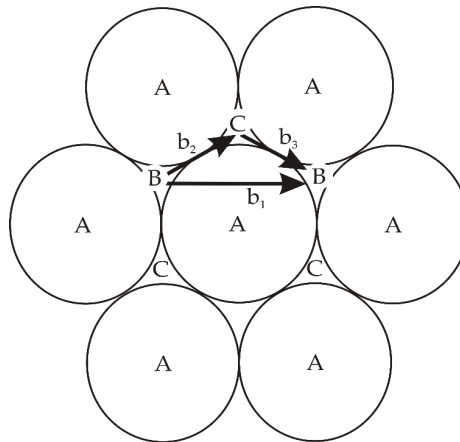


Abbildung 4: Darstellung der Stapelfolge im kfz-Gitter sowie der Burgersvektoren einer Stufenversetzung, aufgespalten in zwei Shockley-Partialversetzungen nach [19].

Die Stapelfehlerenergie stellt somit einen wichtigen Einflussparameter auf die Gleitvorgänge in einem Werkstoff dar, wobei gerade in kfz-Gitterstrukturen die Aufspaltungsweite der Stapelfehler durch eine geringe Stapelfehlerenergie hoch ist. Ein Quergleiten, also das dreidimensionale Verlassen einer Gleitebene, ist in dem in Partialversetzungen aufgespaltenen Zustand nicht möglich. Dies liegt darin begründet, dass der Burgersvektor einer Partialversetzung nur in einer $\{111\}$ -Ebene liegt. Beide Partialversetzungen müssen zu einer Versetzung rekombiniert werden, wodurch der Stapelfehler ausgelöscht und ein Quergleiten wieder ermöglicht wird. In Werkstoffen mit einer niedrigen Stapelfehlerenergie und der damit verbundenen hohen Aufspaltungsweite finden Versetzungsbewegungen durch den sonst höheren Energieaufwand bevorzugt ohne Quergleiten statt. Damit steht eine hohe Stapelfehlerenergie in direkter Korrelation mit der Ausbildung räumlicher Versetzungsanordnungen [18].

2.1.3 Martensitbildung

Die zwei in dieser Arbeit untersuchten metastabilen austenitischen Edelmstähle X2-9 und X2-12 (Charakterisierung siehe Kapitel 3.1) weisen das Merkmal der Metastabilität auf, welche sich während der zyklisch plastischen Verformung bildenden verformungsinduzierten Martensit äußert. Mit Hilfe der Arbeiten von Cohen [20], Olson und Cohen [21, 22] sowie Meyrick und Powell [23] definiert Herper [24] die martensitische Transformation als eine gitterverzerrende, diffusionslose Änderung der Gitterstruktur. Diese wird von Scherung dominiert, wobei die Habitusebene von der Transformation unberührt bleibt. Die martensitische Transformation kann je nach Umgebungsbedingungen sowohl thermisch induziert als auch spannungs- bzw. verformungsinduziert stattfinden. Für die Bestimmung der bei Raumtemperatur vorliegenden Phasen von Cr-Ni-Stählen kann nach Schaeffler [25] das Nickel- und Chromäquivalent $Ni_{\bar{A}}$ und $Cr_{\bar{A}}$ nach Gl. (7) und (8) errechnet und in das entsprechende Schaefflerdiagramm eingetragen werden. Die so berechneten Äquivalente sind für die hier untersuchten metastabilen austenitischen Edelmstähle mit einem Nickelgehalt von jeweils 9,0 % und 12,3 % (in Masse-%) in Abbildung 5 eingetragen.

$$Ni_{\bar{A}} = \%Ni + 30 \cdot \%C + 0,5 \cdot \%Mn \quad (7)$$

$$Cr_{\bar{A}} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb + 2 \cdot \%Ti \quad (8)$$

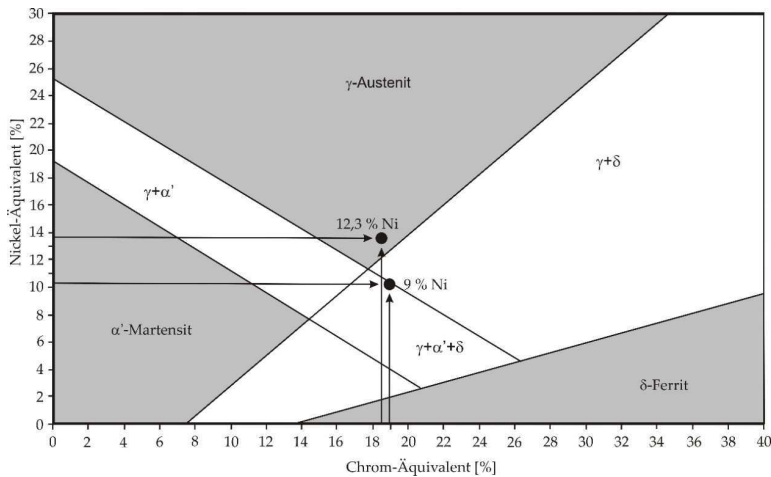


Abbildung 5: Phasendiagramm für CrNi-Stähle nach Schaeffler mit grafischer Einordnung der für X2-9 und X2-12 errechneten Werte der Nickel- und Chromäquivalente.

Diese Arbeit befasst sich mit metastabilen austenitischen Edelstählen, die bereits bei Raumtemperatur verformungsinduziert Martensit bilden können. Damit soll im Folgenden überwiegend auf die Bildung von verformungsinduziertem Martensit eingegangen werden.

2.1.3.1 Thermodynamik der Martensitbildung

Die bei metastabilen austenitischen Edelstählen diffusionslose Phasentransformation findet in zwei Teilschritten statt. Dabei wandelt die γ -Austenitphase (kfz) in die α' -Martensitphase (krz) oder in die ϵ -Martensitphase (hdp) um. Die γ - ϵ -Umwandlung ist nach Nishiyama [26] lediglich eine Übergangsphase zu dem α' -Martensit. Ms kennzeichnet die Temperatur, unterhalb derer es zu einer spontanen Transformation kommt, sofern die Differenz der freien Energie ΔG beider Phasen den Schwellenwert zur Transformation erreicht (Abbildung 6). Oberhalb von M_s ist die thermische Energiedifferenz ΔG_{therm} zu gering, weshalb eine zusätzliche Verformungsenergie ΔG_{mech}

aufgebracht werden muss. Ab T_0 ist das Energieniveau beider Phasen gleich hoch, weshalb eine Transformation von γ -Austenit zu α' -Martensit nicht mehr möglich ist.

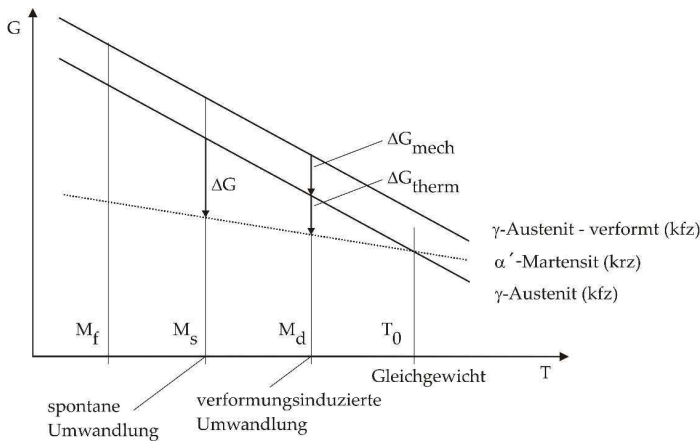


Abbildung 6: Darstellung des Einflusses von Verformung auf die Umwandlungstriebkraft nach [27].

Die Abbildung 7 stellt die verschiedenen Möglichkeiten zur Bildung der martensitischen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen dar. Hiernach kommt es unterhalb der M_d -Temperatur zu verformungsinduzierter Bildung von Martensit, wenn die dafür notwendige äußere Spannung erreicht ist. Zwischen den Temperaturen M_s und $M_{s,\sigma}$ ist eine Martensitbildung bereits in der Kombination mit elastischen Spannungen möglich. Unterhalb der M_s -Temperatur kann Martensit ohne äußere Spannung rein thermisch aktiviert entstehen.

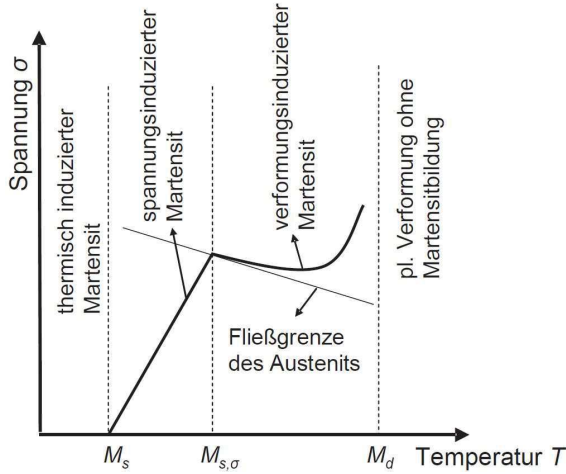


Abbildung 7: Martensitbildungsarten bei metastabilen austenitischen Edelfählen nach [21, 28].

In der Literatur finden sich Berechnungsmöglichkeiten in Form von empirischen Regressionsbeziehungen für die Martensitstarttemperatur M_s und für M_{d30} . Dabei ist M_{d30} die Temperatur, die bei einer äußeren Gesamtdehnung von $\varepsilon_{\text{tot}} = 30\%$ zu einem Martensitvolumengehalt von 50 % führt. Die Berechnungsformeln gehen für M_s und M_{d30} auf Eichelmann und Hull [29] Gl. (9) bzw. Angel [30] Gl. (10) zurück.

$$M_s = 1350 - 1665 \cdot (\%C + \%N) - 28 \cdot \%Si - 33 \cdot \%Mn - 42 \cdot \%Cr - 61 \cdot \%Ni \quad (9)$$

$$M_{d30} = 413 - 462 \cdot (\%C + \%N) - 9,2 \cdot \%Si - 8,1 \cdot \%Mn - 13,7 \cdot \%Cr - 9,5 \cdot \%Ni - 18,5 \cdot \%Mo \quad (10)$$

Die verformungsinduzierte Martensittransformation findet im γ -Austenit aufgrund von Überlagerungen von Stapelfehlern statt, wobei die Martensitkeimbildung mit sinkender Stapelfehlerenergie γ_{SF} ansteigt [31]. Die Bestimmung der Stapelfehlerenergie wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Nach Schramm und Reed kann die Stapelfehlerenergie anhand der chemischen Legierungszusammensetzung nach Gl. (11) bestimmt werden [32]. Weitere Berechnungsformeln für die Stapelfehlerenergie finden sich in der Literatur bei Rhodes und Thompson sowie Qi-Xun et al. [33, 34].

$$\gamma_{SF} = -53 + 6,2 \cdot \%Ni + 0,7 \cdot \%Cr + 3,2 \cdot \%Mn + 9,3 \cdot \%Mo \text{ [mJ/m}^2\text{]} \quad (11)$$

Die Höhe der Stapelfehlerenergie ist maßgeblich für den dominanten Abgleitcharakter verantwortlich, wobei ein niedriger Wert in einer planaren Versetzungsbewegung bzw. -anordnung resultiert. Hohe Werte hingegen führen zu welliger Gleitung und damit zu dem Abbau von inneren Spannungen [35, 36]. Das ausgeschlossene Quergleiten lässt Versetzungen an mikrostrukturellen Hindernissen aufstauen. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Stapelfehlerenergie wird in Kapitel 2.3.6 erläutert.

2.1.3.2 Kristallografische Betrachtung der Martensitbildung

Die Umwandlung von γ -Austenit kann, wie vorangegangen dargestellt, über die Zwischenphase ε -Martensit (hdp), durch äußerlich eingebrachte Verformungsenergie getriggert, in die thermodynamisch stabilere α' -Martensitphase (krz) erfolgen. Bei der Phasenumwandlung behält jedes Atom seine bisherigen Nachbarn, da es sich um einen rein diffusionslosen Umklappmechanismus handelt [37]. Bain [38] zeigte bereits im Jahre 1924 ein Modell, das die $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Transformation innerhalb der Einheitszelle erklärt. Dabei klappen die metallischen Bindungen so um, dass die flächenzentrierten Atome im kfz-Gitter die neue krz-Einheitszelle bilden. So kommt es durch die sogenannte Bain-Dehnung zu einer Stauchung um 12 % in $[001]$ -Richtung und einer Streckung um ca. 20 % in $[110]$ -Richtung (Abbildung 8).

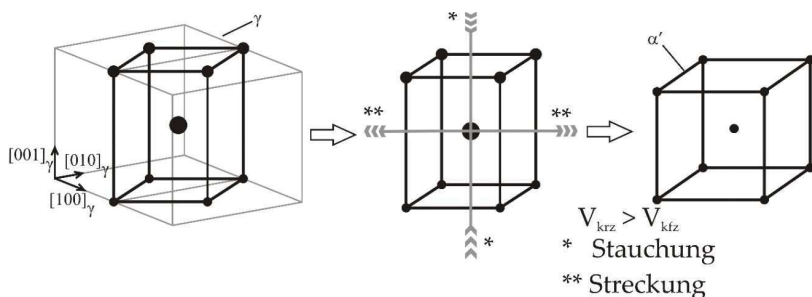


Abbildung 8: Phasentransformation vom kubisch-flächenzentriertem γ -Austenit zum kubisch-raumzentriertem α' -Martensit nach [38].

Der γ -Ausgangszustand und der resultierende α' -Verzerrungszustand weisen kristallografisch betrachtet eine exakte Orientierungsbeziehung zueinander auf. Dabei erklärt Bain zwar die Volumenzunahme, allerdings nicht die Existenz der Habitusebene [39]. Diese Habitusebene bildet eine nach der Phasentransformation unverzerrte Grenzfläche zwischen den γ und α' -Phasen und benötigt, das Bain-Modell vorausgesetzt, eine zusätzliche Starrkörperrotation. Diesen Orientierungszusammenhang erklären sowohl Kurdjumow-Sachs [40] als auch Nishiyama-Wassermann [26] anhand der folgenden Formulierungen:

$$\text{Kurdjumov-Sachs: } (111)_{\gamma} \parallel (\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha'} \text{ \& } [\bar{1}10]_{\gamma} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

$$\text{Nishiyama-Wassermann: } (111)_{\gamma} \parallel (\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha'} \text{ \& } [\bar{1}01]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha'}$$

Diese Orientierungszusammenhänge schränken die möglichen Transformationsprozesse auf eine exakte Anzahl ein, von der in Abbildung 9 sechs Varianten und ihre Orientierung zueinander dargestellt sind, wobei alle entlang der Habitusebene $(111)_{\gamma}$ umklappen. Dabei bleibt eine dichtest gepackte $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ -Richtung der austenitischen Phase mit einer dichtest gepackten $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$ -Richtung parallel. Das Gleitsystem des γ -Ausgangszustandes enthält 4 $\{111\}_{\gamma}$ -Gleitebenen mit 6 $\langle 112 \rangle_{\alpha'}$ -Gleitrichtungen, wodurch die Kurdjumov- Sachs-Beziehung insgesamt 24 Martensitvarianten zulässt.

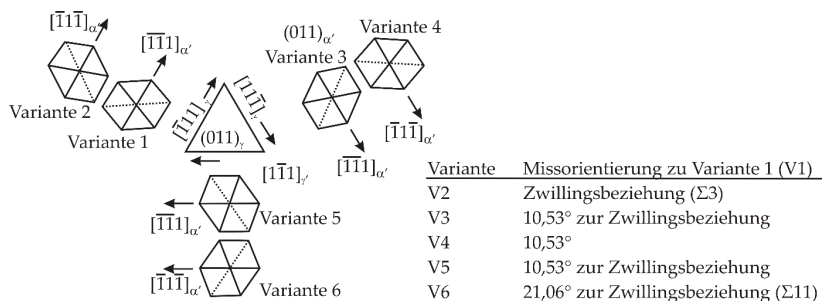


Abbildung 9: Schematische Orientierungsbeziehung zwischen sechs Martensitvarianten nach Kurdjumov-Sachs [39].

Anhand von röntgenographischen Untersuchungen stellten Kurdjumov und Sachs [40] zudem fest, dass die martensitische Transformation vor allem durch Scherdeformationen möglich ist, welche auf diskreten Gleitbändern erfolgen. Dieses Modell berücksichtigt allerdings nicht, dass für das gebildete kubisch raumzentrierte α' -Gitter eine weitere Verformung notwendig ist und geht nicht auf die mikrostrukturellen Vorgänge während der Transformation ein.

Bogers und Burgers [37] zeigten im Jahre 1964 anhand einfacher Kugelmodelle, dass die vollständige $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Transformation durch zwei Scherungen beschrieben werden kann. Darauf aufbauend zeigten Olson und Cohen [21] im Jahre 1972, dass sich diese beiden Scherungen durch Partialversetzungsbewegungen beschreiben lassen. Die erste Scherung entlang paralleler $\{111\}_\gamma$ -Ebenen beträgt genau ein Drittel des Burgersvektors einer Shockley-Partialversetzung ($\mathbf{b}_s/3$). Die zweite Scherung erfolgt entlang paralleler $\{111\}_\gamma$ -Ebenen im bereits verzerrten Gitter um einen halben Burgersvektor der Shockley-Partialversetzung ($\mathbf{b}_s/2$). Dieser Umwandlungsmechanismus ist in Abbildung 10 als eine der ebenfalls 24 Varianten dargestellt. Die beiden Scherungen gehen mit Ausdehnungen von 5,4 % (1. Scherung) bzw. 3,6 % (2. Scherung) einher.

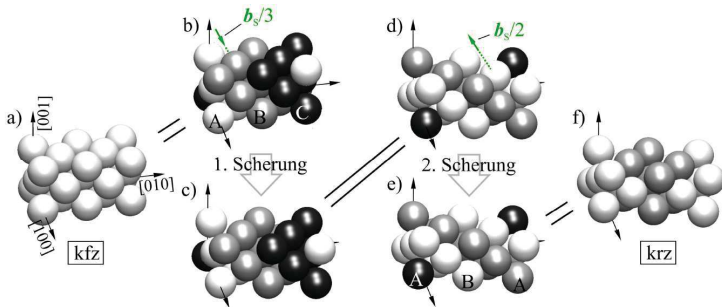


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer der 24 möglichen Varianten der γ - α -Transformation nach Bogers und Burgers sowie Olson und Cohen: a) kfcz Struktur, b) entspricht a), es sind nur die Gleitebenen markiert, c) Ergebnis der ersten Scherung, d) Ergebnis der ersten Scherung mit der Änderung der zweiten Scherung, e) Ergebnis der zweiten Scherung, f) krz Struktur [41].

Durch Verformung im γ -Gitter werden Stapelfehler und weitere Defektstrukturen erzeugt, wie beispielsweise hexagonale ϵ -Martensitbänder oder Zwillingskorngrenzen. Die erzeugten Stapelfehler lassen sich in intrinsische und extrinsische Stapelfehler [42] unterteilen (Abbildung 11), wobei intrinsische Stapelfehler bei der Bewegung einer einzelnen Shockley-Partialversetzung entlang der dichtest gepackten Ebene (Abbildung 11 b) verlaufen. Wenn eine solche Bewegung auf jeder zweiten Ebene stattfindet, stimmt durch die zusätzliche Ebene die Stapelfolge mit der einer hexagonal dichtesten Packung (hdp) überein. Dies lässt den Schluss zu, dass intrinsische Stapelfehler als Keimstellen des ϵ -Martensits (hdp) angesehen werden können. Es muss neben der hexagonalen Gitterstruktur ebenfalls eine Volumenänderung erkennbar sein, um eine martensitische Phase eindeutig identifizieren zu können. Ein extrinsischer Stapelfehler entsteht, wenn zwei Shockley-Versetzungen auf direkt aufeinanderfolgenden Ebenen wandern. Hierdurch wird die Stapelfolge des γ -Gitters derart gestört, dass die Bereiche Keimbildungsorte für Zwillingsgrenzen darstellen können. An Schnittstellen dieser so entstandenen Martensitbänder liegt damit die richtige Stapelfolge für die Nukleation des α' -Martensits (krz) vor.

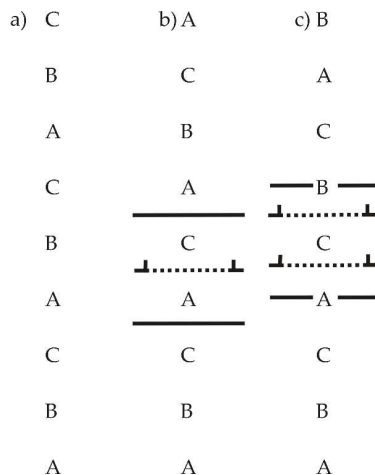


Abbildung 11: Schematische Darstellung a) normale Stapelfolge, b) intrinsischer und c) extrinsischer Stapelfehler nach [42].

Brooks et al. [43] zeigten im Jahre 1979, dass ebenfalls einfache, durch Verformung eingebrachte Stapelfehler zur ϵ -Transformation führen können, da die innere Stapelfehlerstruktur auf der dichtest gepackten Ebene den richtigen Abstand für die hexagonale Einheitszelle aufweist. Dem gegenüber konnte Brooks an Orten mit hohem Versetzungsaufbau die Nukleation von α' -Martensit beobachten, wobei sich das α' -Gitter entlang von Bereichen hoher plastischer Verformung ausbreitet. Auch Beobachtungen von Bayerlein et al. [31] an einem 304 Edelstahl zeigten, dass die ϵ -Transformation innerhalb von Stapelfehlern ihre Nukleation findet. Murr et al. [44] beobachteten ebenfalls an einem 304 Edelstahl bei ihren Untersuchungen zur Dehnratenabhängigkeit des Ermüdungsverhaltens, dass vor allem Schnittpunkte von Gleitbändern mit hohen Dehnungen als Nukleationsstellen des α' -Martensits fungieren.

2.1.3.3 Besonderheiten martensitischer Edelstähle

Rein martensitische Edelstähle werden eingesetzt, wenn eine hohe korrosive Beständigkeit sowie eine hohe Festigkeit gefordert werden. Ihre Festigkeit lässt sich durch entsprechende Wärmebehandlungen in weiten Grenzen einstellen, wobei sie sich bei gleichzeitig hoher Festigkeit im Vergleich zu ferritischen Stählen durch hohe Verformbarkeit auszeichnen.

Martensite werden als Schmiedewerkstoff z.B. im Turbomaschinenbau für Laufradscheiben in Verdichtern oder als Gusswerkstoff für Rotorgehäuse verwendet. Sie zeigen eine charakteristische nadelförmige Struktur, welche beim Abkühlen aus der Schmelze aus ehemaligen Austenitkörnern entstehen. Die ehemalige Austenitkorngrenzen lassen sich durch entsprechende Software nachbilden, indem entsprechende Orientierungsbeziehungen, basierend auf EBSD-Analysen, ausgewertet werden [45, 46]. Rein optisch lassen sie sich ebenfalls in der Orientierungsdarstellung einer EBSD-Analyse erkennen, wie im Ergebnisteil dargestellt. Darüber hinaus können sich martensitische Gefügestrukturen durch äußere Einflüsse in einem austenitischen Gefüge bilden (siehe vorangegangene Kapitel). Austenitkörner werden bei der Umwandlung in Martensit in mehrere Gefügeteile unterschiedlicher Längenskala umgewandelt, in aufsteigender Größe werden sie in Martensitnadeln, Martensitblöcke und Martensitpakete unterteilt [47]. Eine Martensitnadel ist ein Martensitkristall mit einer Dicke von ca. $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Benachbarte Martensitnadeln weisen eine Misorientierung von ca. 3° auf, wobei sie innerhalb eines Martensitblocks nahezu gleiche Orientierung besitzen. Ein Martensitpaket besteht aus mehreren Martensitblöcken und entsteht mit weiteren Martensitpaketen aus einem früheren Austenitkorn [48].

Martensitische und auch ferritische Werkstoffe zeigen eine starke Anfälligkeit gegenüber einem vorzeitigen wasserstoffinduzierten Versagen, wie einige Arbeiten in der Literatur anhand von Stählen mit kubisch raumzentrierter Gitterstruktur zeigen. Nach Michler et al. [49] steigt die Anfälligkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung mit zunehmender Festigkeit. Die Autoren merken allerdings an, dass eine kubisch raumzentrierte Gitterstruktur auch unterhalb einer Festigkeit von 900 MPa zu einer beschleunigten Rissausbreitung durch Wasserstoff führt.

Tanaka et al. [50] fanden bei der Untersuchung eines martensitischen Stahls heraus, dass durch eine elektrochemische Beladung der Rissfortschritt im Vergleich zu unbeladenen Referenzproben um den Faktor 30 beschleunigt wird. Durch den eingebrachten Wasserstoff ergibt sich eine kleine plastische Zone vor der Risspitze und eine Lokalisierung der Gleitbänder.

Die stärkere Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Schädigung bei krz-Werkstoffen begründen viele Autoren mit der um einige Größenordnungen höheren Wasserstoffdiffusionsfähigkeit (siehe Kapitel 2.3.3) im Vergleich zu kfz Werkstoffen. Dies gilt ebenfalls für austenitische Werkstoffe, in denen verformungsinduzierter Martensit gebildet wird [51, 52].

2.1.4 Elektronenmikroskopie

Ein Fokus dieser Arbeit liegt in der skalenübergreifenden Analyse des Wasserstoffeinflusses, wodurch es notwendig ist, die genutzten Analysemethoden ausführlich zu beschreiben.

Die Lichtmikroskopie (LM) ist bei der Ermittlung mikrostruktureller Eigenschaften ab einer gewissen Vergrößerung limitiert. Das Rayleigh-Kriterium (Gl. (12)) definiert hierbei das Auflösungsvermögen, wobei der kleinste Abstand d_{min} zweier unabhängiger Lichtpunkte noch trennbar voneinander zu unterscheiden ist [53].

$$d_{min} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (12)$$

Die Fokussierbarkeit von Licht eines optischen Elements wird durch die numerische Apertur beschrieben, wobei sich diese aus dem Produkt von $n \cdot \sin \alpha$ ergibt. Es setzt sich aus dem Brechungsindex n des Materials zwischen Objektiv und Fokus und dem Öffnungswinkel $\sin \alpha$ zusammen. Da der minimale Abstand d_{min} direkt mit der Wellenlänge λ der einstrahlenden Energie korreliert, kann die Auflösungsgrenze durch eine energetisch höhere Strahlungsquelle, z.B. einer Elektronenquelle gesenkt werden.

Um die Wellenlänge nach Broglie (Gl. (13)) berechnen zu können, wird ein relativistischer Energiesatz und der Impulssatz genutzt [54].

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot eU_A \left(1 + \frac{eU_A}{2m_0c^2}\right)}} \quad (13)$$

Die Wellenlänge eines Elektronenstrahls ergibt sich mit dem Plankschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c , der Beschleunigungsspannung U_A , der Elementarladung eines Elektrons e sowie seiner Ruhemasse m_0 . So können atomare Strukturen dargestellt werden, da eine niedrige Wellenlänge mit einer hohen Energie korreliert. Bei der Elektronenmikroskopie muss generell zwischen der oberflächen-darstellenden Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der durchstrahlenden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unterschieden werden. Im Folgenden werden Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe sowie die beiden Varianten der Elektronenmikroskopie genauer erläutert.

2.1.4.1 Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe

Kontraste auf der Probenoberfläche beruhen auf der Ablenkung der Primärelektronen (PE, einige keV) in der Probe [55]. Zwischen dem Elektronenstrahl und den Atomen der Probe kann es zu rein elastischer Streuung kommen. Die für diese Wechselwirkung verantwortliche Triebkraft ist die Coulomb-Wechselwirkung (Gl. (14)), welche die Kraft zwischen zwei punktförmigen Ladungen beschreibt [56].

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} \quad (14)$$

Dabei sind Q_1 und Q_2 kugelsymmetrisch verteilte Ladungsmengen, r der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Ladungsmengen und ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante. Da der Atomkern eine sehr viel höhere Masse als das beschleunigte Elektron besitzt, wird das Elektron von seiner Bahn abgelenkt, während der Atomkern auf seinem ursprünglichen Platz bleibt. Die elastische Streuung und der daraus resultierende Effekt kann je nach Probendicke wiederholt und aufsummiert werden. Neben der Probendicke

nimmt ebenfalls die Ordnungszahl des untersuchten Elements eine große Rolle ein. So wird der Elektronenstrahl an schweren Elementen stärker als an leichten Elementen abgelenkt, womit schwere Elemente heller abgebildet werden. Grundsätzlich werden Probenbereiche heller abgebildet, wenn mehr Elektronen auf den Detektor treffen, sodass dickere Probenbereiche dunkler werden.

Neben der Abbildung der zuvor beschriebenen Primärelektronen können ebenfalls die niedrigenergetischen Sekundärelektronen (SE, 10 – 50 eV) detektiert und abgebildet werden. Solche Sekundärelektronen resultieren aus der inelastischen Streuung des Elektronenstrahls und müssen aufgrund ihrer niedrigen Energie oberflächennah generiert werden. Durch die inelastische Streuung wird die Energie eines Elektrons teilweise an die Atome der Probe abgegeben und als Reaktion darauf die Bindung zu schwächer gebundenen Valenzelektronen gelöst [57], wodurch Sekundärelektronen entstehen. Neben den Primär- und Sekundärelektronen entstehen noch weitere Wechselwirkungsprodukte, welche für diese Arbeit jedoch irrelevant sind und damit nicht weiter beschrieben werden.

2.1.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die bildliche Darstellung der Elektronenmikroskopie erfolgt aus der Wechselwirkung zwischen der Probe und dem hochenergetischen Elektronenstrahl. Dieser wird in einer Elektronenkanone generiert, welche aus einem Wehnelt-Zylinder (Kathode) und einer Anode besteht. In dieser Elektronenkanone wird eine Kathode (z.B. Lanthan-Hexaborid (LaB_6)) erwärmt (1,5 – 1,7 A Heizstrom). Hierdurch werden Elektronen emittiert, die sich in Richtung der Anode bewegen und durch ein zentriertes Durchgangsloch die Elektronenkanone verlassen. Der Elektronenstrahl wird mittels magnetischer Linsensystem auf die Probe fokussiert und führt durch ein Abrastern der Oberfläche zu der bekannten Bildgebung. Die Interaktion des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche wurde in Kapitel 2.1.4.1 beschrieben.

2.1.4.3 Electron backscatter diffraction (EBSD)

Die Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron backscatter diffraction – EBSD) wurde für diese Arbeit intensiv zur Bestimmung der Kornorientierung und Phasenzugehörigkeiten genutzt [57]. Diese Analysemethode basiert auf der Beugung der Primärelektronen an verschiedenen Gitterebenen der Probe. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe führt zur Bildung von Beugungskegeln für jede Gitterstruktur. In dem Bereich solcher Kegel erfüllen die rückgestreuten Elektronen die Braggsche Interferenzbedingung eines Gittertyps (siehe auch Kapitel 2.1.4.5). Die Abbildung der so erzeugten Reflexe erfolgt als Schnitt durch die Kegel auf einem ebenen Phosphorschirm (20° Neigung zur Probennormalen) und einer dahinter geschalteten CCD-Kamera. Diese Reflexe zeigen sich als Linienpaare, über die erstmals durch Kikuchi im Jahre 1928 [58] berichtet wurde. Kikuchi-Linien (siehe auch Kapitel 2.1.4.5) lassen sich für alle Gitterstrukturen berechnen, wodurch ein Vergleich (Indizierung) zwischen Berechnung und realer Abbildung möglich wird. Durch eine entsprechende Auswertung lassen sich so für Proben die Gitterstruktur (Phase) und Kristallorientierung ermitteln [59].

2.1.4.4 Focused Ion Beam

Die Focused Ion Beam-Technik kombiniert die Oberflächendarstellung einer Probe mit der Möglichkeit, gezielt Bereiche einer Probe abzutragen und damit zu manipulieren. Zur Darstellung von Oberflächen werden mittels gerichtetem Gallium (Ga)-Ionenstrahl Sekundärelektronen erzeugt. Wie bei der Elektronenmikroskopie kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem elektrisch geladenen Ionenstrahl und der positiv geladenen Kernen der Atome einer Probe. Hierbei können Atombindungen innerhalb der Probe gelöst werden, da der Ga-Ionenstrahl eine hierfür ausreichend hohe Energie besitzt. Oberflächennahe Atome werden dabei abgetragen, während durch den Strahl gelöste Atome wieder interstitiell im Gefüge eingelagert werden. Durch die Höhe der Beschleunigungsspannung und Stromstärke lässt sich die Wahrscheinlichkeit eines Materialabtrags steuern und zur gezielten Erzeugung von Proben zur Weiternutzung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nutzen. So können Bereiche zur

Charakterisierung einer Schädigung (Rissinitiierungsorte) oder zur Beschreibung der Mikrostruktur (z.B. lokale Phasenanalyse) entnommen und bis zur Durchstrahlbarkeit für Elektronen präpariert werden. Dabei setzt sich das so abgetragene Material größtenteils wieder auf der umliegenden Probenoberfläche ab, was als Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) bekannt ist. Die auf die Probe beschleunigten Ga-Ionen verbleiben nach der Wechselwirkung und damit dem Verlust ihrer kinetischen Energie interstitiell gelöst im Kristallgitter, wodurch die Gitterkonstanten derart geändert werden, dass eine folgende Phasenanalyse verfälscht werden kann. Das Vorgehen der TEM-Probenpräparation mittels FIB wird in Kapitel 3.3.4 beschrieben.

2.1.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie wird die Werkstoffanalyse um ein Werkzeug ergänzt, welches kleinste Strukturen im Werkstoff hochauflösend darstellen und charakterisieren kann, wie z.B. Versetzungsanordnungen, Werkstoffzusammensetzungen und Phasenverteilung. Abhängig von der Güte der Präparation kann hierbei bis auf den atomaren Aufbau einer Probe aufgelöst werden. Das Funktionsprinzip beruht auf der Durchstrahlung von Proben mit Elektronen, welche entsprechend für eine Elektronentransparenz präpariert wurden. Die detaillierte Vorgehensweise zur Probenpräparation wird in Kapitel 3.3.4 erläutert. Die bei der Rasterelektronenmikroskopie auftretenden Streu- sowie Absorptionseffekte des Elektronenstrahls treten hier nur in geringem Maße auf. Dies ist auf das Durchstrahlen der wenigen Atomlagen einer TEM-Probe zurückzuführen, wo dennoch die Beugungskontraste einen größeren Einfluss haben. Die Beugung (Gl. (15)) in einem Kristallgitter wird in Abbildung 12 schematisch gezeigt. Wenn der Winkel des auf eine Netzebene des Kristalls eintreffende Elektronenstrahls sehr klein ist, kann er im selben Winkel des Einfalls gebeugt werden. Der Netzebenenabstand d innerhalb der Ebenen führt zu einer Phasenverschiebung in den reflektierten Wellen (Abbildung 12). Diese Phasenverschiebung beeinflusst das Ergebnis der Detektion, wobei deren Extremwerte die konstruktive oder destruktive Interferenz darstellen.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (15)$$

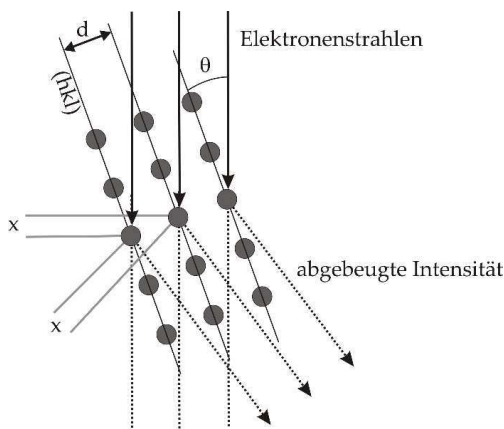


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Bragg-Beugung nach [60].

Eine destruktive Interferenz führt zu einem gegenseitigen Auslöschen der Intensitäten. Zu einer Intensitätsaddition (konstruktive Interferenz) kommt es bei einem Gangunterschied vom ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, wodurch auf der Abbildungsebene Kontraste abgebildet werden. Diese Kontraste können wiederum zur Orientierungs- und Phasencharakterisierung (EBSD-Technik) genutzt werden.

Die Bildgebung durch ein Abrastern der Probe, wie es bei der Rasterelektronenmikroskopie angewendet wird, ist ebenfalls im TEM (STEM, engl. scanning transmission electron microscopy) möglich. Im Vergleich zu der Rasterelektronenmikroskopie an kompakten Proben haben durchstrahlbare Proben im TEM den Vorteil, dass sie kein großes Anregungsgebiet (Anregungsbirne) ausbilden. Damit liegt die erreichbare Auflösung eines TEMs im STEM-Modus bei 1 nm. Bei der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (Abbildung 13) beruht die Kontrastentstehung auf Beugungsmechanismen an den Netzebenen der Probe, wie es bei konventioneller Bildgebung am TEM üblich ist. Technisch wird diese Methode zur Charakterisierung durch elektromagnetische Systeme zur Strahlablenkung realisiert, welche den

Brennpunkt des Elektronenstrahls, die sogenannte Sonde, über die Probe führen. Die Bildgebung erfolgt durch das Auftragen der detektierten Beugungskontraste über die entsprechende Fläche. Eine sehr schmale Sonde (kleiner 2 nm) wird durch Sammellinsen erzeugt und ermöglicht höchste Auflösungen. Für STEM-Charakterisierungen wird das Strahl- und Linsensystem anhand eines Ronchigramms justiert, welches Informationen des realen und des reziproken Raums (detailliertere Beschreibung in [61]) darstellt. Neben den typischen Hellfeld- und Dunkelfelddetektoren steht auch der High Angle Annular Darkfield (HAADF) Detektor zur Bildgebung zur Verfügung. Dieser erfasst die stark gebeugten Elektronen in einem definierten Beugungswinkelbereich, wobei der exakte Erfassungsbereich von der Kameralänge abhängt [62 bis 64].

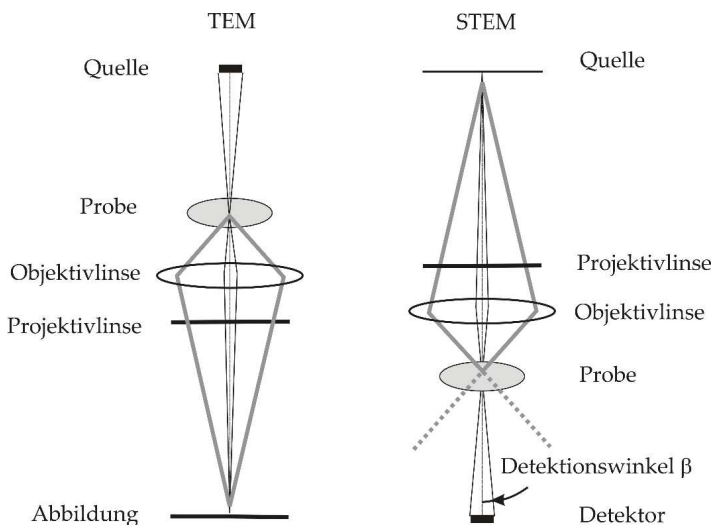


Abbildung 13: Vergleichende Darstellung der Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit der Transmissionselektronenmikroskopie nach [62].

2.2 Grundlagen der Materialermüdung

Die Materialermüdung beschäftigt sich mit dem Werkstoffverhalten bei zyklischer Bauteilbelastung und der damit verbundenen Schädigung im Werkstoff. Die Höhe der im Betrieb auftretenden Belastungen können dabei deutlich unterhalb der Elastizitätsgrenze liegen und dennoch zeitlich aufsummiert zu einer Rissausbreitung und schließlich zum Versagen eines Bauteils führen. Die Auslegung von Bauteilen für einen sicheren Betrieb setzt also voraus, dass die im Betrieb auf das Bauteil wirkenden Belastungen bekannt sind, woraus sich die Beanspruchungen im Werkstoffinneren ableiten lassen. In Reinform kann zwischen Zug- und Druckbelastung sowie Biege- und Torsionsbelastung unterschieden werden, wobei in Realität auch Kombinationen verschiedener Belastungen auftreten. Die real auftretenden zyklischen Belastungen zeigen fast ausschließlich variierende Amplituden und werden zur Kennwertermittlung durch möglichst einfache, einstufige Laborversuche abgebildet. Dieses Kapitel soll die Zusammenhänge der Rissinitiierung sowie der Ausbreitung kurzer Ermüdungsrisse in Metallen darstellen und ihr zyklisches Verformungsverhalten sowie deren Schädigung beschreiben. Auf das Themenfeld der Langrissausbreitung wird in dieser Arbeit nur am Rande eingegangen. Hierzu seien die Arbeiten von Christ [65] und Krupp [7] genannt.

2.2.1 Rissinitiierung unter zyklischer Belastung

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Modelle zur Bildung von Ermüdungsrisen vorgestellt und erläutert. Der Beginn der Rissinitiierung kann theoretisch als das Lösen erster Bindungen definiert werden. Praktisch definiert allerdings das Auflösungsvermögen der zerstörungsfreien Prüfung den Beginn der Rissinitiierung. Erstere Betrachtungsweise wird in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, da die Anrissbildung und das Wachstum kurzer Ermüdungsrisse in der Größenordnung der Mikrostruktur charakterisiert werden sollen. In der Literatur finden sich Hinweise darauf, dass die Rissinitiierungsphase sowie das Wachsen kurzer Ermüdungsrisse den Großteil der Lebensdauer eines Bauteils im HCF-/VHCF-Bereich ausmachen, weshalb in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf diese Phase gelegt wird. So konnte Nibur et al. [66,

67] zeigen, dass 70-98 % der gesamten Lastwechsel in der Risswachstumsphase auf das Risswachstum bis zu einer Risslänge von 300 μm entfallen und damit dem Kurzrissswachstum zuzuordnen sind.

Rissinitiationssorte lassen sich laut Literatur [7, 67] darin unterscheiden, ob sie im Werkstoffinneren oder -äußeren liegen, wobei diese in direkter Korrelation zur Werkstoffbeanspruchung stehen. Wird ein Bauteil im VHCF-Bereich (Very High Cycle Fatigue) belastet, so tritt die Rissinitiation bei Werkstoffen des Typs II (im Inneren defektbehaftet) im Werkstoffinneren an Einschlüssen und Poren auf [68]. Bei Werkstoffen des Typs I (im Inneren defektfrei) bleibt die Rissinitiation auch im VHCF-Bereich an der Werkstoffoberfläche. Der VHCF-Bereich wird in dieser Arbeit nicht tiefergehend erläutert, da der Fokus auf dem LCF- und HCF-Bereich (Low Cycle und High Cycle Fatigue) liegt. Im LCF-Bereich initiieren Risse aufgrund von Spannungskonzentrationen an der Oberfläche [69, 70]. Solche Spannungsüberhöhungen können durch die Bauteilfertigung (Kerben und Oberflächenrauheiten) sowie durch während des Ermüdungsprozesses entstehende Aufrauung (z.B. Gleitbänder) [70] auftreten.

Das Gleitverhalten spielt bei der Rissinitiation eine große Rolle. Nach A. Argon [71] kommt es an der Oberfläche zu einer Rissinitiation durch Einfachgleitung. Die Bildung von Gleitbändern an der Oberfläche führt zu einer Belegung der Gleitstufe mit der Umgebungsatmosphäre wie z.B. Sauerstoff, wodurch es im Werkstoffinneren zu einer Irreversibilität der Gleitung kommt. Es entsteht eine Anrissbildung, da die in das Werkstoffinnere zurückverformte Gleitstufe durch die Atmosphärenbelegung nicht wieder verschweißt [72, 73] wird. Dies kann durch Ermüdungsversuche verifiziert werden, die in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt werden. So wird die Anrissbildung in inerten Atmosphären (z.B. Argon) oder im Vakuum im Vergleich zu Versuchen in Laborluft deutlich verzögert [7, 74]. Ein bereits gestarteter Riss setzt sich im Werkstoffinneren durch alternierendes Gleiten fort und bildet hierbei in vielen Fällen charakteristische Schwingstreifen.

Ebenso können Risse an einer perfekten (z.B. polierten) Oberfläche an Korngrenzen oder Zwillingsgrenzen initiieren, die aufgrund der elastischen Anisotropie des Gefüges lokale Spannungsüberhöhungen aufweist (Abbildung 14). Die Abbildung 14 stellt eine

Vereinfachung der realen Gegebenheiten dar. In Realität können an den Schnittflächen zusätzlich Schubspannungen auftreten. Des Weiteren würden die Spannungen $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ nicht konstant in Längsrichtung verlaufen. Diese Anisotropie ist in der ungleichen Ausbildung und Verteilung der Kornstruktur in technischen Werkstoffen begründet und entsteht vor allem durch die unterschiedliche kristallografische Orientierung der Körner sowie deren Größe und Korngrenzenwinkel [75].

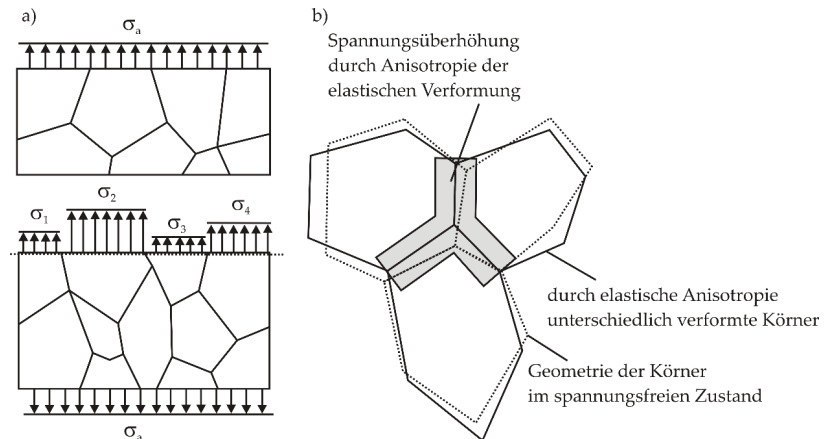


Abbildung 14: Schematische Darstellung der a) inhomogenen Spannungsverteilung durch die kristallografische Anisotropie und b) die daraus resultierende Anisotropie der elastischen Verformung nach [7].

Transkristalline Rissinitiation

Eine sich ausbildende Oberflächenaufrauung wurde bei Wechselverformungsversuchen schon früh beobachtet und mit der Rissinitiation von Ermüdungsrissen in Verbindung gebracht [76]. Im Jahre 1956 führten Thompson et al. [77] Wechselverformungsversuche an Kupfer durch und polierten dessen Oberfläche in regelmäßigen Abständen. Die beobachteten und durch das Polieren entfernten Gleitbänder traten durch weitere Wechselverformungszyklen an vorheriger Stelle wieder aus der Oberfläche. Hierdurch prägte sich die Bezeichnung persistente Gleitbänder (kurz PGB), welche in der

Interkristalline Rissinitiierung

Durch Korn- und Phasengrenzen kann es in polykristallinen Proben im Vergleich zu Einkristallen zu interkristalliner Rissinitiierung kommen. Nach Tanaka und Mura [83] kann diese Art der Rissinitiierung mit dem Zusammenwachsen (Abbildung 16 b) mehrerer kleiner interkristalliner Risskeime (Abbildung 16 a) erklärt werden. Bei der transkristallinen Rissinitiierung nach dem EGM-Modell zeigt eine große Komponente des PGB-Gleitvektors in Normalenrichtung der Oberfläche, was sich in Form von heraustretenden Extrusionen äußert. An diesen Mikrokerben kann transkristalline Rissinitiierung stattfinden. Im Vergleich dazu wird die Versetzungsbewegung und Volumenzunahme durch die Bildung von Leerstellen parallel zur Oberfläche im Werkstoffinneren durch Korngrenzen oder ähnlichen Barrieren behindert. Die so hervorgerufenen Spannungsüberhöhungen an Korn- oder Phasengrenzen können zum Aufreißen und damit zu einer Rissinitiierung führen.

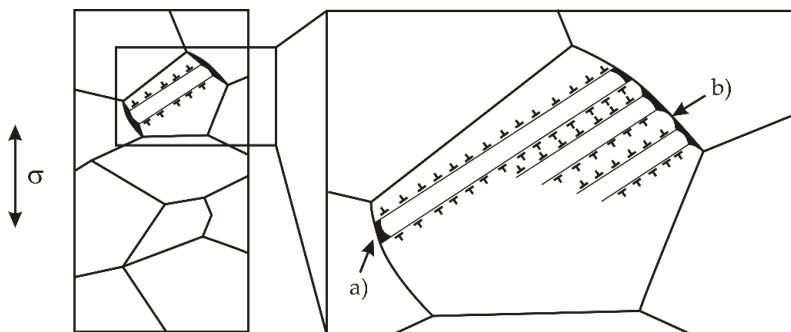


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Modells zur interkristallinen Rissinitiierung nach [83].

Risswachstum

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Phase der Rissinitiierung beschrieben wurde, soll in diesem Abschnitt das Risswachstum behandelt werden, wobei in Bezug auf diese Arbeit der Fokus auf kurzen Rissen liegt. Während physikalisch kurze Risse nur geringfügig von der Mikrostruktur beeinflusst werden und eine auf die Risslänge bezogen

kleine plastische Zone an der Rissspitze besitzen, zeigen mechanisch kurze Risse größere, nicht zu vernachlässigende plastische Zonen. Beiden Rissarten gemein ist ein typisches Risswachstum in Mode I (Unterscheidung der verschiedenen Modi in Abbildung 17). Als mikrostrukturell kurze Risse werden Risse verstanden, die stark von der umliegenden Mikrostruktur beeinflusst werden und eine Rissausbreitung vorwiegend in Mode II zeigen. Laut Tokaji und Ogawa [84] verliert die Mikrostruktur ihren Einfluss auf solche Risse nach dem Überschreiten einer Risslänge des etwa achtfachen Korndurchmessers.

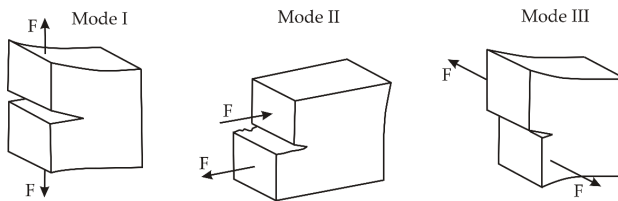


Abbildung 17: Schematische Darstellung der verschiedenen Rissbelastungsarten nach [65].

Die Beschreibung des Risswachstums langer Ermüdungsrisse findet normalerweise durch die Auftragung der Risswachstumsgeschwindigkeit da/dN über den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor ΔK statt, exemplarisch in Abbildung 18 dargestellt. Dieser Faktor beschreibt die Intensität des Spannungsfeldes an der Rissspitze und kann für einen Ermüdungsrisse als Schwingbreite dargestellt werden (Gl. (16)):

$$\Delta K_I = \Delta \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \quad (16)$$

Hierbei ist $\Delta \sigma$ die Schwingbreite der äußeren Normalspannung, a ist als Risslänge definiert und Y ist ein Korrekturfaktor der Geometrie und des Belastungsfalls (Mode I, II oder III).

Die Langrissausbreitung startet im Stadium I (siehe Abbildung 18) mit dem Überschreiten des Schwellenwertes ΔK_{th} , unterhalb dessen kein weiteres Wachstum langer Risse möglich ist. Das Stadium II der Langrissausbreitung wird durch das Paris-Gesetz (Gl. (17)) beschrieben, welches im Jahre 1963 von Paris und Erdogan [85] empirisch aufgestellt wurde. Es beschreibt ein stabiles, vorhersagbares Risswachstum und liefert in der doppelt logarithmischen Auftragung von da/dN über ΔK als Gerade mit der Steigung m den

Zusammenhang zwischen der Risswachstumsgeschwindigkeit und des Spannungsintensitätsfaktors. Nach dem stabilen Langrisswachstum kommt es bei Erreichen des kritischen Spannungsintensitätsfaktors ΔK_{max}^T zum Bruch.

$$\frac{da}{dN} = C \cdot (\Delta K)^m \quad (17)$$

Das Wachsen kurzer Risse kann nicht mit dem Paris-Gesetz für die Langrissausbreitung beschrieben werden, da sie ein abweichendes und uneinheitliches Wachstumsverhalten zeigt (Abbildung 18). Kurze Risse können bereits unterhalb des Schwellenwertes ΔK_{th} wachsen, wobei ihre Risswachstumsgeschwindigkeit bei vergleichbarer Beanspruchung um mehrere Größenordnungen höher liegt als das eines langen Risses. Der Einfluss der lokalen Mikrostruktur zeigt sich durch ein oszillierendes Wachstumsverhalten, wobei Korngrenzen oder andere mikrostrukturelle Barrieren zu einer Reduzierung der Risswachstumsgeschwindigkeit führen können. Wenn ein kurzer Riss eine Korngrenze erreicht hat, bestimmt der räumliche Winkel zwischen den benachbarten Gleitsystemen, ob der Aufstau von Versetzungen zu einem Risswachstum über die Korngrenze führt (Abbildung 19 a). Sogenannte Großwinkelkorngrenzen zeigen eine hohe Barrierewirkung, während Kleinwinkelkorngrenzen die Rissausbreitung nur wenig bremsen. So führen die lokalen Gegebenheiten dazu, dass die Wachstumsrichtung und -geschwindigkeit eines kurzen Risses stark von der Mikrostruktur abhängt.

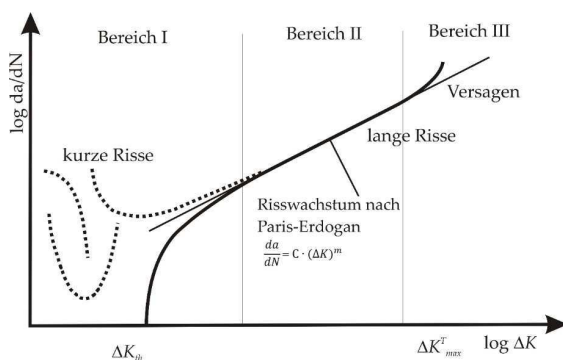


Abbildung 18: Vergleich der Rissausbreitungsrate da/dN als Funktion der Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors ΔK für kurze und lange Risse, ausgeprägter Einfluss der Mikrostruktur bei kurzen Rissen, nach [86].

Stadium I-Risswachstum

Grundsätzlich kann die Wachstumscharakteristik von kurzen Rissen in das Stadium I- und Stadium II-Risswachstum unterteilt werden [87]. Das Stadium I ist wie zuvor beschrieben stark geprägt von der lokalen Mikrostruktur, wodurch der Riss bevorzugt schubspannungskontrolliert entlang von Gleitebenen günstig orientierter Körner wächst (Abbildung 19 b). Die dazu notwendig hohe Schubspannung wirkt bevorzugt in Gleitebenen mit einem hohen Schmid-Faktor, was vereinfacht dargestellt bei Körnern der Fall ist, deren Gleitebenen 45° zur Probenachse orientiert sind. So wirkt eine Mode II Belastung auf den Riss, wobei diese von einer Mode I Belastung überlagert wird (Unterscheidung der Modi in Abbildung 17). Im Folgenden soll auf das Stadium I-Rissausbreitungsverhalten näher eingegangen werden.

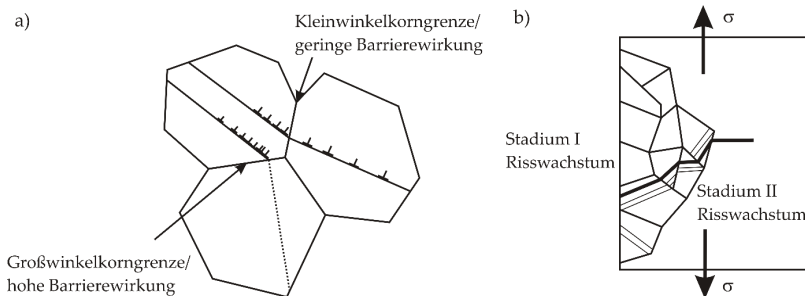


Abbildung 19: Schematische Darstellung a) der Versetzungsbewegung an Klein- und Großwinkelkorngrenzen und b) des Übergangs vom Stadium I in das Stadium II der Rissausbreitung, nach [7].

Wilkinson et al. [88] beschreiben den Rissfortschritt im Stadium I durch irreversible Abgleitvorgänge vor der Risspitze. Die Hauptbelastung findet in Mode II statt, wodurch die wirkende Schubspannung mehrere parallele Gleitebenen vor der Risspitze aktiviert (Abbildung 20 a). Die Mode I Beteiligung lässt das Spannungsfeld vor der Risspitze leicht asymmetrisch zur Rissmittelebene ausbilden. Diese Asymmetrie führt im Zughalbzyklus einer wechselnden Belastung zu einer Versetzungsbewegung und -emission auf den Gleitebenen unterhalb der Rissmitte (Abbildung 20 b), wohingegen sich im Druckhalbzyklus Versetzungen mit umgedrehten Vorzeichen oberhalb der Rissmitte bewegen

(Abbildung 20 c). Durch die irreversiblen Versetzungsbewegungen und der damit verbundenen Annihilation kommt es an der Rissspitze zur Bildung von Versetzungsdipolen des interstitiellen Typs (Abbildung 20 d).

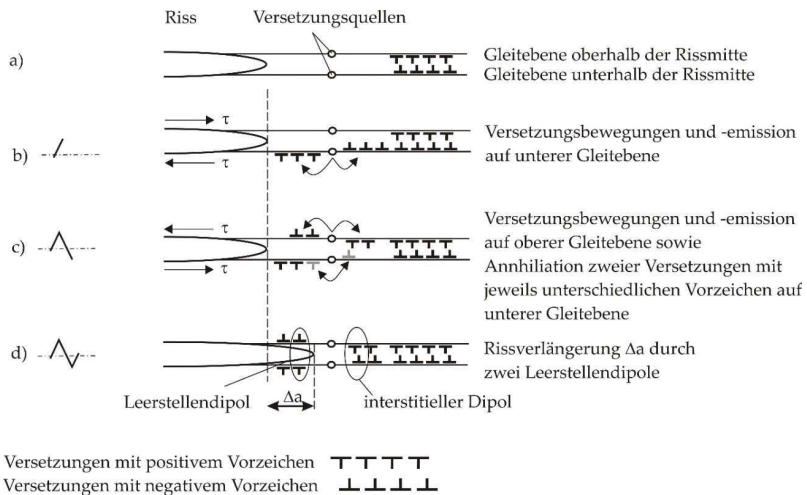


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Stadium I-Rissausbreitung nach [88].

Nach Düber [89] tritt das Stadium I-Risswachstum vorwiegend bei geringen Spannungen auf, da so nur ein Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor aktiviert wird, dem der Risspfad folgt. In Werkstoffen mit geringer Duktilität ist die kritische Schubspannung zur Aktivierung von Gleitsystemen relativ hoch, wodurch nur ein Gleitsystem aktiviert wird und die Stadium I-Rissausbreitung begünstigt wird. Düber sieht neben der traditionellen Unterscheidung von Stadium I (Einfachgleiten) zu Stadium II (Wechselgleiten) noch eine weitere Möglichkeit des Risswachstums. Seine Arbeit unterscheidet beim Risswachstum zwischen dem Stadium Ia, Stadium Ib sowie dem Stadium II (Abbildung 21). Dabei steht das Stadium Ia weiterhin für das Risswachstum auf einer Gleitebene. Das Stadium Ib hingegen ermöglicht das Risswachstum durch Wechselgleiten auf zwei alternierenden Gleitsystemen, wobei ein Wechsel zurück auf Einfachgleitung anstatt zu einem reinen Stadium II-Risswachstum weiterhin möglich ist. In das Stadium II wechselt das

Risswachstum erst ab der Ausbildung einer großen plastischen Zone ($>$ Korngröße). Er sieht damit das Stadium Ib-Risswachstum als Übergang von Stadium I zu Stadium II und damit in das Langrisswachstum.

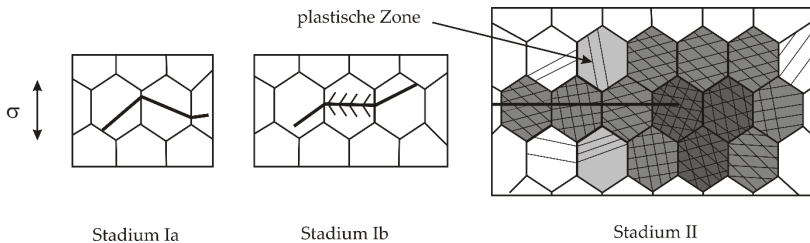


Abbildung 21: Schematische Darstellung der erweiterten Einteilung verschiedener Risswachstumsstadien nach [89].

Stadium II-Risswachstum

Das Stadium II-Risswachstum findet vorwiegend in der Langrissausbreitung statt, welche kein zentraler Aspekt dieser Arbeit ist und an dieser Stelle verkürzt dargestellt werden soll, um die Abgrenzung zur Kurzrissausbreitung nach Stadium I abzubilden.

Das Stadium II-Risswachstum zeigt sich bei langen Rissen, welche sich nach dem ΔK -Konzept (Gl. (16)) beschreiben lassen. Im Vergleich zum Stadium I-Risswachstum ist das Stadium II-Risswachstum weitgehend unabhängig von der lokalen Mikrostruktur. Risse wachsen in Mode I-Belastung senkrecht zur äußeren Normalspannung, während mehrere Gleitsysteme vor der Rissspitze aktiviert werden. Eine gängige Vorstellung der so entstehenden Schwingstreifen liefern Laird und Smith 1961 [90]. Sie begründen das Auftreten von Schwingstreifen und die Rissverlängerung durch zyklisches Abstumpfen und Wiederanspitzen der Rissfront durch plastische Verformung (Abbildung 22). Diese modellhafte Beschreibung charakterisiert das Risswachstum duktiler Werkstoffe, in denen sich eine plastische Zone größer der Korngröße ausbilden kann, wodurch eine homogene Gleitverteilung das Aktivieren mehrerer Gleitsysteme (Mehrfachgleitung)

begünstigt. Mit zunehmender Größe der plastischen Zone sinkt damit der Einfluss der Mikrostruktur.

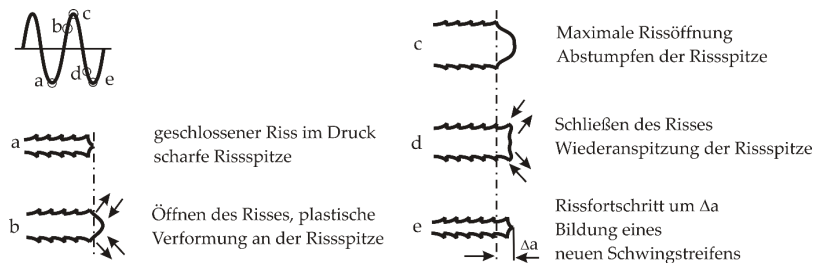


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Stadium II-Risswachstums nach [90].

Eine alternative Betrachtungsweise liefert Neumann [91], in dem er die im Stadium II auftretenden Schwingstreifen mit der alternierenden Aktivierung zweier Gleitsysteme an der Rissfront erklärt (Abbildung 23). Im Zughalbzyklus wird zunächst ein Gleitband aktiviert, auf dem Versetzungen wandern bis es mit zunehmender plastischer Verformung zur Verfestigung und zur Behinderung weiterer Abgleitung kommt. Als Folge dessen wird ein zweites, sekundäres Gleitband aktiviert, welches durch die zunehmende plastische Verformung verfestigt. Dies setzt sich bis zum Ende des Zughalbzyklus fort, wodurch sich in Summe eine neue Oberfläche bildet. Der darauffolgende Druckhalbzyklus wird von der zuvor beschriebenen Gleitirreversibilität beherrscht, welche das Wiederverschweißen der Rissoberfläche verhindert. Durch die plastische Abgleitung auf diskreten Gleitsystemen kommt es in diesem Modell, im Vergleich zu der Vorstellung von Laird und Smith, zu keinem Abstumpfen der Rissfront.

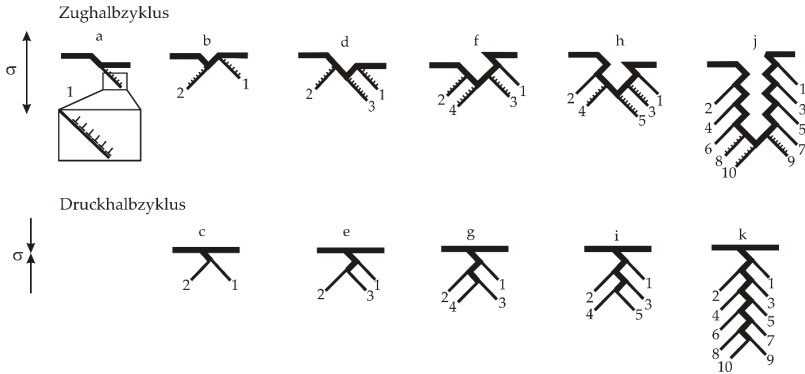


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Stadium II-Risswachstums durch alternierend aktivierte Gleitsysteme nach [91].

2.2.2 Einfluss einer Martensitbildung auf das Risswachstumsverhalten

Die zuvor genannten Risswachstumsmechanismen beruhen auf der Vorstellung, dass Gleitvorgänge mehr oder minder ungehindert zu einem Rissfortschritt führen. Jedoch kann sowohl durch Oxidationsprodukte als auch durch eine Phasentransformation an der Rissfront Risssschließen verursacht werden und zu einer Änderung der Risswachstumsgeschwindigkeit führen. Im Rahmen dieser Arbeit wird Oxidation nicht weiter behandelt, weshalb im Folgenden auf die Literatur zu Risssschließen durch eine Phasentransformation eingegangen wird.

Roth [74] verglich in seiner Arbeit einen stabilen mit einem metastabilen austenitischen Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4307, X2CrNi18-9), wobei der stabilere Edelstahl die höhere Risswachstumsgeschwindigkeit aufwies. Roth führt die langsamere Rissausbreitung bei dem instabileren Edelstahl auf einen Risssschließeffect zurück, der durch eine Volumenexpansion in der martensitischen Phase vor der Rissspitze hervorgerufen wird. Die daraus entstehenden Druckspannungen führen schließlich zu einem verlangsamten Risswachstum.

Müller-Bollenhagen [92] zeigte in seiner Arbeit ebenfalls, dass die Martensitbildung in metastabilen Austeniten zu Druckeigenspannungen vor der Riss Spitze und damit zu einem verlangsamten Risswachstum führt. In diesem Zusammenhang konnte er nachweisen, dass eine monotone Vorverformung bis zu einem gewissen α' -Martensitgehalt dazu führt, dass sich die Ermüdungsfestigkeit sowohl im HCF- als auch im VHCF-Bereich deutlich erhöht. Auch Mayer et al. [93] sowie Hornbogen [94] wiesen in ihren Arbeiten ähnliche Effekte nach. Eine Phasentransformation ($\gamma \rightarrow \alpha'$) von 30% des Materials führt dabei zu einer Volumenzunahme von ca. 0,6% [95].

Die beschleunigte Rissausbreitung ist jedoch abhängig von der umgebenden, nicht umgewandelten Ursprungsphase. Ist diese umgebende Phase laut Hornbogen [94] im Verhältnis zur α' -Martensitphase klein, überwiegen die hohen Spannungsintensitäten an der Riss Spitze und führen in der spröden α' -Martensitphase zu einem beschleunigten Risswachstum.

Das Ausbreitungsverhalten kurzer Risse in metastabilen Austeniten untersuchten Stolarz et al. [96] während dehnungskontrollierter Ermüdungsversuche im LCF-Bereich. Sie stellten fest, dass die Rissinitiierung im zuvor gebildeten α' -Martensit stattfand und beobachteten, dass im weiteren Rissverlauf in der plastischen Zone vor der Rissfront α' -Martensit gebildet wurde. Die Rissfront wuchs so immer im gebildeten α' -Martensit und nicht über die vorausgehende α'/γ -Phasengrenze hinaus.

2.2.3 *Sich ausbildende Versetzungsstrukturen*

Wie bereits in Kapitel 0 und 2.2.1 beschrieben, ist die Bewegung von Versetzungen auf ihren Gleitsystemen für die plastische Verformung in metallischen Werkstoffen verantwortlich. Durch eine zyklische Ermüdungsbelastung wandern Versetzungen nicht nur in eine Richtung, sondern lagern sich zu Strukturen zusammen. Mughrabi [78] untersuchte 1978 Versetzungsstrukturen an Kupfer-Einkristallen, um keine Störeinflüsse durch eine polykristalline Struktur zu erhalten. Die ermittelte zyklische Spannung-Dehnung-Kurve ist in Abbildung 24 dargestellt. Aufgetragen ist dabei die plastische Scherdehnungsamplitude γ_{pl} über die resultierende Sättigungsschubspannungsamplitude

Versetzungsanordnungen zu lamellenförmigen Strukturen und nanometergroßen Subkornstrukturen hin zur Risspitze ausbildet.

Li [97] definiert hierzu mehrere Hauptfaktoren, die eine Versetzungsanordnung beeinflussen. So beeinflusst die Orientierung des primären und sekundären Gleitsystems das Gleitverhalten. Wenn ein sekundäres Gleitsystem einfach aktiviert werden kann, so bilden sich bevorzugt Labyrinthstrukturen aus. Wenn dem primären Gleitsystem ein hierzu komplanares folgt, kann sich eine stark ausgeprägte Zellstruktur bilden. Wenn nur ein Gleitsystem aktiviert wird, führt dies zu Wandstrukturen. Die Zusammensetzung des Werkstoffs beeinflusst ebenfalls den vorherrschenden Abgleitmechanismus. Während die Stapelfehlerenergie bei reinen Metallen das plastische Verhalten vorwiegend bestimmt, kommt es durch Legierungszusätze zu einem Übergang von welligem zu planarem Gleitcharakter. Auch äußere Einflüsse können Versetzungsstrukturen beeinflussen. So kann z.B. die Belastungsfrequenz und die vorherrschende Temperatur die Stapelfehlerenergie beeinflussen und so den Gleitcharakter ändern.

Das Risswachstum in Abhängigkeit von der ausgebildeten Versetzungsstruktur in Eisen charakterisierte Awatani [108] in seiner Arbeit. Dabei fand er heraus, dass die durchschnittliche Größe der um den Riss herum gebildeten Zellen mit zunehmendem Wert von ΔK abnimmt. Von dem Unterschied in der Zellgröße abgesehen, ändert sich das allgemeine Merkmal der Versetzungsstrukturen um den Riss durch einen Unterschied im ΔK -Wert nicht wesentlich. Neben Rissen, die entlang der Grenzen von Zellen oder Körnern wachsen, beobachtete Awatani auch Risse, die in Zellen eindringen.

2.2.4 Zyklische Indentierungsprüfung

In der Literatur wurde die Charakterisierung von Materialien durch Indentierungsversuche auf verschiedenen Längenskalen beschrieben. Neben dem Zusammenhang von Ermüdungsfestigkeit mit der Makrohärte, wie ihn Murakami [109] zeigt, können mit Hilfe eines Indentierungsversuchs die elastischen Eigenschaften eines Materials charakterisiert werden [110, 111]. Nach Pharr et al. [111] können die Ergebnisse der Indentierungsversuche zur Abschätzung der Bruchzähigkeit spröder Werkstoffe

weiterverwendet werden. Darüber hinaus kann diese Prüfmethode zyklisch durchgeführt und somit zur Charakterisierung von Ermüdungseigenschaften eingesetzt werden.

Xu et al. [112, 113] untersuchten als erste die Ermüdung durch zyklische Indentierungsversuche. Sie zeigten, dass einer zyklisch indentierten Oberfläche eine Tiefenausbreitung folgt, die dem Paris-Gesetz gleicht. Darüber hinaus beschrieben Saraswati et al. [114] das zyklische Verformungsverhalten von reinen Au- und Ca-dotierten Au-Stäben mittels Nanoindentierungsversuchen. Kramer et al. [115] entwickelten ein kraftgeregeltes Verfahren auf Basis der zyklischen Indentation, das die Charakterisierung der zyklischen Eigenschaften des Materials, d.h. des zyklischen Härtepotentials (PhyBaL_{CHT} - Physikalisch basierte Lebensdauerberechnung-cyclic hardening test) ermöglicht.

Auch Bambach et al. [116] und Blinn et al. [117, 118] zeigten auf Grundlage dieser Methode, dass das zyklische Härtepotenzial mit der Fehlertoleranz des Materials korreliert und mittels zyklischen Mikroindentationsversuchs sehr effizient bestimmt werden kann. Wie Nix et al. [119], Feng et al. [120], Durst et al. [121] und Sadrabadi et al. [122] zeigen, hängt die plastisch verformte Zone unter dem Indentierungskörper und damit das Volumen des untersuchten Materials von der Größe der Indentierungsdiagonalen ab. Hierdurch ist eine geringere Indentierungskraft erforderlich, um das Verformungsverhalten eines Materials in kleineren Maßstäben zu untersuchen. Durch die Verringerung der Indentierungskraft kann der Größeneffekt der Indentierung (engl.: Indendation size effect, ISE) die Materialeigenschaften beeinflussen. Der ISE bewirkt eine Erhöhung der gemessenen Härte und wird durch das Modell von Nix und Gao mit einer Erhöhung der Dichte der geometrisch notwendigen Versetzungen bei abnehmender Indentierungstiefe erklärt [111, 119].

Die Ermittlung des Wasserstoffeinflusses auf die Materialeigenschaften mittels Indentierungsversuchen wurde in der Literatur diskutiert [123 bis 129]. Nur wenige Autoren untersuchten jedoch eine zyklische Komponente in ihren Arbeiten. Allen gemein war die Feststellung, dass eine Wasserstoffvorbelastung zu einer geringeren plastischen Verformung und damit zu einer erhöhten Härte führt. Fast alle Arbeiten charakterisierten stabile austenitische Edelmärte, die keine verformungsinduzierte Phasenumwandlung durchlaufen.

2.3 Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen

Wasserstoff kann während unterschiedlicher Prozessschritte von einem Metall aufgenommen werden und in Verbindung mit äußeren Lasten zu veränderten Schädigungsmechanismen führen. Die Wasserstoffaufnahme kann bereits beim Erschmelzen oder z.B. bei Schweißvorgängen erfolgen. Darüber hinaus kann eine Wasserstoffaufnahme über eine Gasphase oder ein Medium erfolgen, welches durch eine chemische Reaktion Wasserstoff freisetzt. Vor allem hochfeste martensitische aber auch austenitische Edelstähle zeigen sich anfällig gegenüber einer schädigenden Wirkung durch Wasserstoff. Die folgenden Kapitel sollen die verschiedenen Mechanismen der Wasserstoffaufnahme und -schädigung erläutern.

2.3.1 Wasserstoffbeladung

Bei Wasserstoff handelt es sich um das kleinste bekannte Element im Periodensystem, welches in verschiedensten Umgebungsmedien vorhanden ist und durch seine hohe interstitielle Löslichkeit gut in Materialien aufgenommen werden kann. Die Eindiffusion ist hierbei nicht nur beim Einsatz von Werkstücken in wasserstoffhaltigen Medien, sondern auch bereits bei der Fertigung oder Veredelung (z.B. Verzinken) des Halbzeugs möglich. Für die Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen ist jedoch eine kontrollierte und reproduzierbare Beladung notwendig. Im Folgenden werden die Möglichkeiten, Proben mit Wasserstoff zu beladen, vorgestellt.

2.3.2 Adsorption und Absorption

Für eine Wasserstoffbeladung durch eine Wasserstoffgasatmosphäre muss diese hoch rein (Klasse Wasserstoff 6.0) [130] sein und einen ausreichend hohen Partialdruck aufweisen ($p_{H_2} \geq 100$ bar) [131]. Bei Anwesenheit von anderen Gasen, wie z.B. Sauerstoff, zeigen diese eine höhere Affinität zu Eisen als Wasserstoff und es kommt zu keiner Anlagerung von Wasserstoff an der Metalloberfläche. Wenn sich Wasserstoff anlagern kann, dann erfolgt dies durch Van-der Waals-Kräfte, die sogenannte physikalische Adsorption.

Die Voraussetzung für die Adsorption von Wasserstoff in einem flüssigen Medium ist eine ausreichende Aktivität des Wasserstoffs an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt. In Abhängigkeit vom Elektrolyten erfolgt die Dissoziation von Wasserstoff in sauren Lösungen nach der Volmer Reaktion nach Gl. (18) oder in alkalischen Lösungen nach Gl. (19).



Unabhängig von dem bauteil- oder werkstoffumgebenden Medium erfolgt die Wasserstoffaufnahme des Metalls immer nach den gleichen Teilschritten. Nach der molekularen Adsorption (1) kommt es zur Dissoziation (2) zu zwei H^+ -Ionen an der Metalloberfläche und zur Absorption (3). Danach folgt die Diffusion im Metall (4) (Abbildung 25) [132].

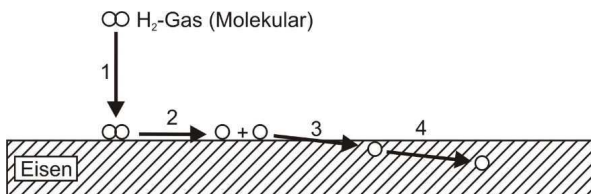


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Aufnahme von Wasserstoff von Metallen. Die Aufnahme erfolgt über die Teilschritte molekulare Adsorption (1), Dissoziation (2), Absorption (3) und Diffusion im Metall (4), nach [133].

Von dem adsorbierten Wasserstoff wird nur ein geringer Teil an der Oberfläche absorbiert. Es kommt zu einem großen Teil zur Rekombination zu molekularem Wasserstoff nach der Tafelreaktion in Gl. (20) bzw. der Heyrovski-Reaktion in Gl. (21) und Gl. (22), wodurch der Wasserstoff von der Oberfläche desorbiert (Abbildung 26). In einer chemischen Reaktion verbinden sich durch die Tafelreaktion zwei, während der Volmer-Reaktion entstandene H_{ad} -Atome wieder zu einem $(\text{H}_2)_{\text{ad}}$ -Molekül, wodurch sie nicht mehr adsorbieren können. Die elektrochemische Heyrovsky-Reaktion löst eine Rekombination aus. Dabei verbindet sich ein positiv geladenes H^+ -Ion mit einem Elektron e^- und einem H_{ad} -Atom. Das H^+ -Ion kann auch mit einem H_2O -Molekül

reagieren. Es entsteht durch die Reaktion mit H_2O eine OH^- -Gruppe und ein (H_{2ad}) -Molekül.

$$H_{ad} + H_{ad} = H_{2ad} \quad (20)$$

$$H_{ad} + H_3O^+ + e^- = H_{2ad} + H_2O \quad (21)$$

$$H_{ad} + H_2O + e^- \gg H_{2ad} + OH^- \quad (22)$$

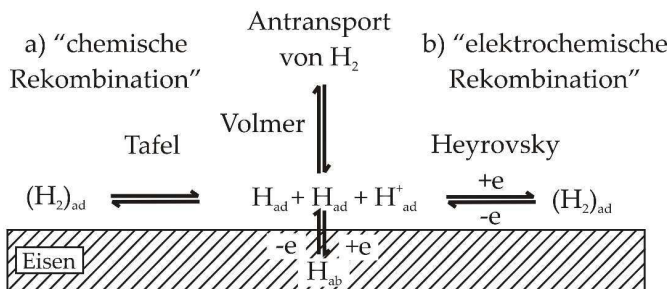


Abbildung 26: Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsreaktionen an einer Metalloberfläche, nach [133].

2.3.3 Löslichkeit und Diffusion

Austenite und Martensite bzw. Ferrite unterscheiden sich grundsätzlich in ihrem Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten und in ihrem Vermögen Wasserstoff zu lösen (Abbildung 27). Bei gleichem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} und gleicher Temperatur können Austenite gegenüber Martensiten/Ferriten aufgrund ihrer Gitterstruktur deutlich mehr Wasserstoff lösen, während Wasserstoff in ferritischen Gefügen durch einen höheren Diffusionskoeffizienten schneller diffundiert. Es besteht dabei kein linearer Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} und der Wasserstoffkonzentration c_H , welche in Lösung vorliegt. Der Zusammenhang [134] lässt sich vielmehr über das Sievertsche Quadratwurzelgesetz in Gl. (23) beschreiben, wobei s eine temperatur- und legierungsabhängige Konstante darstellt:

$$c_H = s \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (23)$$

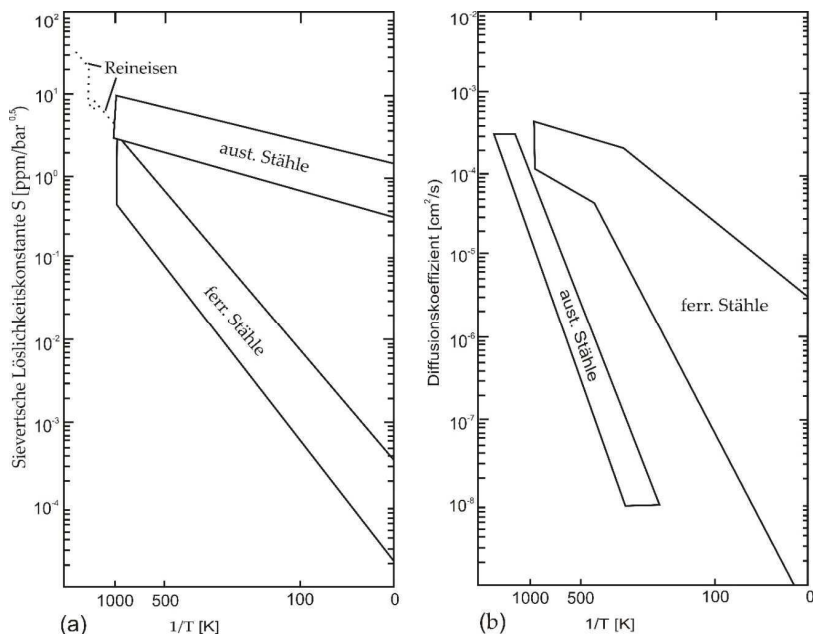


Abbildung 27: a) Wasserstofflöslichkeit und b) Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit in ferritischen und austenitischen Stählen in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusammenstellung von Ergebnissen verschiedener Autoren nach [134].

2.3.4 Einlagerungsmöglichkeiten des Wasserstoffs

Der in den Werkstoff eindiffundierte Wasserstoff kann an mehreren Stellen im Gefüge gebunden werden. Dabei liegt Wasserstoff entweder auf einem interstitiellen Gitterplatz ideal gelöst oder in Fallen (engl.: traps) gebunden vor, was die Abbildung 28 schematisch darstellt. Interstitiell gelöster Wasserstoff lagert sich je nach Gitterstruktur vorwiegend in Tetraeder- (krz) und Oktaederlücken (kfz) im Zwischengitter an und gilt als diffusibel, während in Fallen eingelagerter Wasserstoff als gebunden gilt [135, 136]. Damit setzt sich die Gesamtwasserstoffkonzentration $c_{H,ges}$ in einem Werkstoff sowohl aus der im Gitter

gelösten Wasserstoffkonzentration $C_{H,inter}$, sowie der Wasserstoffkonzentration in irreversiblen Fallen $C_{H,irr}$ und reversiblen Fallen $C_{H,rev}$ zusammen.

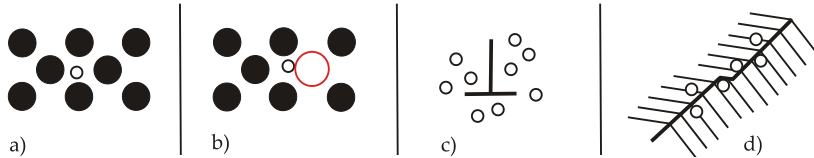


Abbildung 28: Schematische Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Wasserstoffeinlagerung im Werkstoff: a) interstitiell gelöst im Gitter, b) Anlagerung an einem Substitutionsatom, c) Ansammlung an einer Versetzung und d) Ansammlung an einer Korngrenze, nach [35].

Die grundsätzliche Fähigkeit eines Werkstoffs, Wasserstoff einzulagern, wird, wie zuvor beschrieben, mit dem Sievertschen Quadratwurzelgesetz ausgedrückt. Fallen erhöhen als Wasserstoffsenken die Wasserstofflöslichkeit im Werkstoff, allerdings wird in gleichem Maße die Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt [137]. Sie werden, wie von Oriani [138] vorgeschlagen, entsprechend der Höhe der Bindungsenergie E_B in reversible ($E_B < 30$ kJ/mol) und tiefe / irreversible ($E_B > 50$ kJ/mol) Fallen kategorisiert [137, 138]. Dabei gibt die Aktivierungsenergie der Fallen E_{akt} die Energie an, die aufgebracht werden muss, um den gebundenen Wasserstoff wiederum in einen gelösten, diffusiblen Zustand zu überführen. Die Aktivierungsenergie von Fallen wie aufgeweitete Gitterbereiche um Versetzungen, Spannungsfelder, Leerstellen und Martensitnadeln sowie Korngrenzen liegt zwischen $20 < E_{akt} < 60$ kJ/mol und ist damit als mittel bis stark einzustufen. Der Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und Aktivierungsenergie von Fallen wird in Abbildung 29 dargestellt. E_{inter} stellt die geringst notwendige Aktivierungsenergie ($E_{inter} = 4,2$ kJ/mol) dar, die notwendig wird, um einen Platzwechsel in einem ungestörten Metallgitter zu ermöglichen [139].

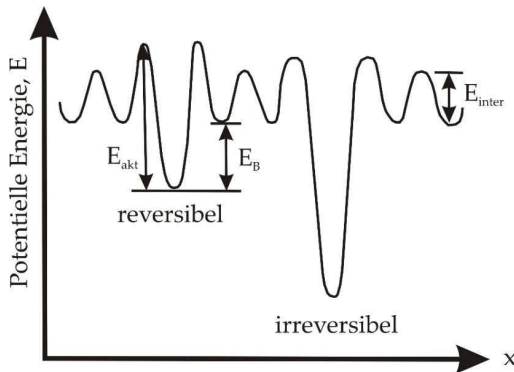


Abbildung 29: Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und der Aktivierungsenergie von Fallen interstitiell, reversibel und irreversibel nach [140].

2.3.5 Frequenzabhängigkeit des Wasserstoffeinflusses

Der Wasserstofftransportmechanismus innerhalb der Probe ist wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben die Diffusion. Da die Diffusion einen zeitabhängigen Vorgang darstellt, stehen Wasserstoffeffekte in direkter Korrelation zu der Versuchsfrequenz.

So gibt die Literatur Hinweise darauf, dass die Versuchsfrequenz den Wasserstofftransport dahingehend beeinflusst, dass durch das länger geweitete Metallgitter (niedrige Versuchsfrequenz) der Wasserstofftransport begünstigt wird. Der Wasserstofftransport läuft entlang des in der Probe ausgebildeten Spannungsgradienten hin zu der hohen Zugspannung, die lokalisiert vor der Risspitze zu finden ist. Dies wurde durch Taketomi et al. [141] mit einer atomistischen Simulation bestätigt. Er untersuchte die Wasserstoffbelegung und das Diffusionsverhalten um eine Stufenversetzung herum auf einer $\{112\}$ Gleitebene in α -Eisen.

Matsunaga et al. [142] führten Ermüdungsversuche an Stählen (u.a. Typ-304-Edelstahl) in Druckwasserstoff (0,7 MPa H₂) durch. Sie fanden heraus, dass ab einer Frequenz größer 0,1 Hz die Ermüdungsrisssausbreitung mit größer werdenden Frequenz verlangsamt wird. Zwischen 10⁻³ Hz bis 0,1 Hz ist dieser Effekt umgekehrt. Dieses Verhalten ist in der

Abbildung 30 dargestellt. Die Autoren erklären diesen Effekt mit der Annahme, dass ein lokaler steiler Gradient der Wasserstoffkonzentration zur Gleitlokalisierung an der Risspitze führt. Bei sehr niedrigen Frequenzen hat der Wasserstoff mehr Zeit, um tiefer in die Matrix des Materials zu diffundieren, was ein flacheres H-Konzentrationsprofil ergibt. Mit der Annahme, dass die gleiche H-Konzentration in der Umgebung und an der Risspitze auch bei einer höheren Versuchsfrequenz vorliegt, diffundiert der Wasserstoff weniger tief in die umliegende Matrix. Damit nimmt die H-Konzentration mit zunehmender Entfernung zur Risspitze stark ab und führt zu einem lokalen steilen Gradienten der H-Konzentration.

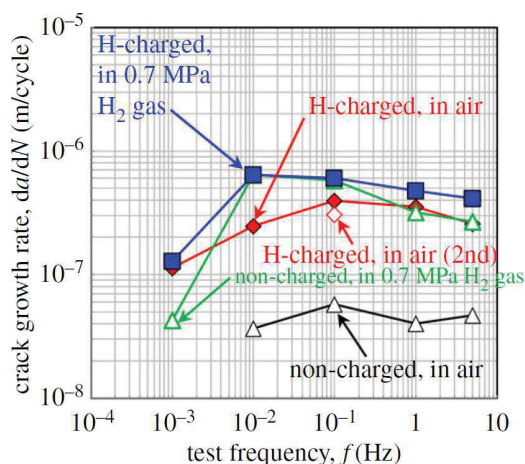


Abbildung 30: Rissausbreitungsrate als Funktion der Versuchsfrequenz an einem Typ-304-Edelstahl [142].

Auch Wan et al. [143] führten Ermüdungsversuche mit einem ferritischen Stahl bei verschiedenen Frequenzen durch (0,015 Hz und 0,15 Hz), wobei im ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) eine Versuchsführung in Vakuum und einer Wasserstoffbeladung der Proben betrachtet wurde. Unter Vakuum wurde kein Unterschied zwischen den gewählten Frequenzen festgestellt; durch eine Wasserstoffvorbeladung und gleichzeitig langsamere Versuchsfrequenz hingegen beschleunigte sich das Risswachstum deutlich.

Der Frequenzeinfluss auf die Ermüdungsrissausbreitung unter Wasserstoffeinfluss wurde ebenfalls durch Matsuo et al. [144] und Yoshikawa et al. [145] untersucht. Auch sie kamen zu dem Schluss, dass eine niedrige Versuchsfrequenz das Risswachstum im Vergleich zu höheren Frequenzen beschleunigt, wobei Matsuo et al. und Wan et al. ein wieder beschleunigtes Risswachstum unterhalb von 0,1 Hz beobachten konnten.

2.3.6 Einfluss von Wasserstoff auf die Stapelfehlerenergie austenitischer Edeltähle

Gerade metastabile austenitische Edeltähle werden durch die Höhe der Stapelfehlerenergie γ_{SF} charakterisiert, da sie Aufschluss über das Verformungsverhalten von Werkstoffen gibt. So charakterisiert die Höhe der Stapelfehlerenergie die Neigung zur Phasentransformation und Bildung von Zwillingen. Auch ändert die Stapelfehlerenergie das Bewegungsvermögen von Versetzungen. Für eine Versetzung ist es energetisch betrachtet deutlich günstiger, wenn sie sich in zwei Partialversetzungen aufteilt. In Folge stellt sich in diesen beiden Shockley-Versetzungen ein Gleichgewichtsabstand ein, welcher sich aus der Anziehungskraft durch den Stapelfehler sowie einer repulsiven Kraft zwischen den Verzerrungsfeldern der Partialversetzungen ergibt [5]. Die Energie des so entstehenden Stapelfehlers lässt sich durch die Messung des Gleichgewichtsabstandes d_{diss} (Dissoziationsbreite) der beiden Shockley-Versetzungen bestimmen. Neben der Bestimmung durch hochauflösende Mikroskopie kann die Stapelfehlerenergie ebenfalls numerisch errechnet werden. Durch die anisotropische Elastizitätstheorie kommt es zu der Gleichung (24), wobei μ für den effektiven Schermodul, ν für die effektive Poissonzahl und α für den Winkel zwischen dem Burgersvektor und der Versetzungslinie steht.

$$\gamma = \frac{\mu \cdot b_p^2}{8 \cdot \pi \cdot d_{diss}} \frac{2 - \nu}{1 - \nu} \left(1 - \frac{2 \cdot \nu \cdot \cos 2\alpha}{2 - \nu} \right) \quad (24)$$

Die so ermittelten Kennwerte beziehen sich auf das jeweils angeregte Gleitsystem. Versetzungen können nur quergleiten, wenn die Stapelfehlerenergie entsprechend hoch ist, wobei laut Lu et al. [146] $\gamma_{SF} > 45 \text{ mJ/m}^2$ betragen muss. Sofern dieser Wert nicht erreicht wird, kommt es zu planaren Versetzungsbewegungen, wobei die Versetzungen zu natürlichen Hindernissen (z.B. Phasen- und Korngrenzen) wandern und sich dort in Form

von pile-ups aufstauen. An solchen pile-ups kann es durch das Entfernen der äußeren Belastung zu einer Entlastung und damit lokal zu Bildung von Poren kommen, in denen sich entsprechend Wasserstoff einlagern kann. Damit kann geschlossen werden, dass eine bevorzugt planare Versetzungsbewegung durch eine entsprechend niedrige Stapelfehlerenergie zu einer lokalen Versprödung des Werkstoffs führt [35]. Die Folgen verschiedener Stapelfehlerenergien können in Wertebereiche aufgeteilt werden. So kommt es laut Lu et al. [146] zur $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasentransformation, sofern die Stapelfehlerenergie unterhalb von 20 mJ/m^2 liegt. Zwischen 20 mJ/m^2 und den zuvor genannten 45 mJ/m^2 kommt es bevorzugt zur Bildung von Zwillingskorngrenzen. Beide Vorgänge führen zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit eines Werkstoffes [147]. Durch eingelagerten, also internen Wasserstoff kommt es zu einer Senkung der Stapelfehlerenergie [148, 149], wodurch es verstärkt und bevorzugt zu einer schnelleren $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasentransformation sowie einem bevorzugten planaren Abgleiten kommt. Ferreira et al. [150] begründen die Blockade welliger Versetzungsbewegungen neben der sinkenden Stapelfehlerenergie mit der Stufencharakter-stabilisierenden Wirkung von Wasserstoff.

2.3.7 Wasserstoffinduzierte Phasentransformation

Die $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasentransformation kann sowohl verformungsinduziert als auch aus einer Wasserstoffbeladung resultieren. Den Effekt auf die Phasenstabilität durch eine Vorbeladung mit Wasserstoff untersuchten Narita et al. [151] an einem austenitischen Edelstahl. Sie fanden heraus, dass durch eine elektrochemische Beladung eine oberflächennahe $\gamma \rightarrow \epsilon$ -Phasentransformation in eine hexagonal dichteste Packung stattfindet. Außerdem nahmen Gitterparameter beider Phasen im Vergleich zu einer verformungsinduzierten Phasentransformation zu. Diese Zunahme der Gitterparameter und der daraus resultierende, multiaxiale Dehnungszustand, wird durch den eingebrachten Wasserstoffanteil erklärt. Die gemessene Wasserstoffkonzentration sinkt innerhalb der ersten $5 \text{ }\mu\text{m}$ um den Faktor 10. Durch warmauslagern wurde die Effusion des Wasserstoffs beschleunigt, wonach wieder dem Ausgangszustand ähnliche Gitterparameter gemessen wurden. Auch Röhler et al. [152] zeigten eine

wasserstoffinduzierte Phasentransformation durch den Beladungsprozess eines AISI 304L Edelstahls und erklärten dadurch das Auftreten lokaler Dehnungen. Sie wiesen die Phasen über durchgeführte Sekundärionenmassenspektroskopie nach.

2.3.8 *Mechanismen der wasserstoffinduzierten Schädigung*

In der Literatur wird eine Vielzahl von verschiedenen Mechanismen postuliert, um die wasserstoffinduzierte Schädigung in Metallen zu erklären [2, 153, 154]. Allerdings erklärt keiner dieser Mechanismen alleine alle experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend. Je nach Werkstoff und Beanspruchung können mehrere Mechanismen nacheinander oder gleichzeitig zur Schädigung beitragen, wodurch die Interpretation von Versuchsergebnissen erschwert wird. Neuere Forschungsansätze versuchen, die wirkenden Mechanismen anhand von molekulardynamischen und molekularstatistischen Simulationen zu erklären [155]. In den folgenden Abschnitten werden die gängigsten Mechanismen zur Erklärung einer Wasserstoffversprödung erläutert.

Drucktheorie

Die Drucktheorie ist eine der ältesten Theorien zur Beschreibung einer wasserstoffinduzierten Schädigung und geht auf eine Publikation aus dem Jahre 1941 von Zappfe und Sims [156] zurück. Die Erklärung beruht auf der Rekombination von atomaren Wasserstoff zu großvolumigeren H_2 -Molekülen. Im Nahbereich der Gitterdefekte (Poren, Ausscheidungen), in dem sich Wasserstoff bevorzugt anlagert, kann es somit zu hohen Druckkräften kommen, die oberhalb der Fließspannung liegen können. Bei zusätzlicher extern angelegter Belastung kommt es zu frühzeitigem Lösen der Bindungskräfte und einem erhöhten Rissrisiko. Die Drucktheorie ist jedoch nur zulässig bei hohen Konzentrationen internen Wasserstoffs, was die Ausarbeitung weiterer Mechanismen für geringere Wasserstoffkonzentrationen notwendig macht [157].

Hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP)

Der HELP-Mechanismus wird in erster Linie durch experimentelle Beobachtungen von verstärkten Versetzungsbewegungen und lokalisierten Gleitbändern in der Nähe der Risspitze in mit Wasserstoff beaufschlagten Proben gestützt. Beachem [158] stellte bereits 1972 auf der Grundlage fraktographischer Beobachtungen fest, dass Wasserstoff die Bewegung von Versetzungen erleichtert. Diverse Arbeiten von Birnbaum, Sofronis, Robertson et al. [159 bis 162] erklären die erleichterte Beweglichkeit von Versetzungen durch eine sich mit Wasserstoff anreichernde Atmosphäre um Versetzungskerne bzw. in stark elastisch verzerrten Bereichen. Auch molekulare Simulationen von Song und Custin [155] zeigen, dass Wasserstoff Cottrell Atmosphären um Versetzungen bildet und es hierdurch zu einer erleichterten Versetzungsbewegung kommt. Versetzungsbewegungen und Änderungen des verzerrten Bereichs führen zu einer Neuverteilung des Wasserstoffs, wodurch es zu einer Abschirmung in diesen Bereichen kommt. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Versetzungen und Hindernissen wird in Folge herabgesetzt, was ein Loslaufen von Versetzungen bei niedrigeren Spannungen hervorruft. Letztendlich wird beim HELP-Mechanismus das verfrühte Versagen auf eine Abgleitlokalisierung zurückgeführt, welche eine Spannungsüberhöhung an Punkten hoher Versetzungsdichte zur Folge hat. Somit wird die Bruchenergie an solchen Mikrostrukturbereichen herabgesetzt [163]. Auch Lü et al. beobachteten eine erleichterte Versetzungsemission, -vervielfältigung und -bewegung durch internen Wasserstoff [164]. Ferreira untersuchte die Abstände zwischen einzelnen Versetzungen sowie deren Mobilität vor Hindernissen [165]. Dabei fand er heraus, dass der Abstand zwischen den Versetzungen durch Wasserstoff sinkt, indem die abstoßende Kraft untereinander gesenkt wird. Abbildung 31 stellt die Wirkung des HELP-Effektes vor der Risspitze dar. Der an der Risspitze absorbierte Wasserstoff erleichtert die Versetzungsbewegung, womit das Zusammenwachsen des Risses mit Poren im Ligament unterstützt und vereinfacht wird [2].

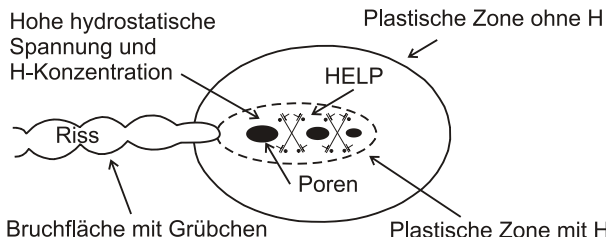


Abbildung 31: Schematische Darstellung des HELP-Effektes nach [2].

Der HELP-Mechanismus steht im Hinblick auf Ermüdungsvorgänge in metastabilen austenitischen Edelstählen und der damit verbundenen, verformungsinduzierten Martensitbildung in direktem Zusammenhang. Wie in Kapitel 2.3.6 ausgeführt, senkt die Anwesenheit von Wasserstoff die Stapelfehlerenergie γ_{SF} , wodurch die Bildung von verformungsinduziertem Martensit begünstigt wird. Dem gegenüber steht der HELP-Mechanismus, der durch eine Gleitlokalisierung zu einer geringeren Martensitbildung führt. Murakami [5] zeigt in gestaffelten Versuchen mit dem metastabilen austenitischen Edelstahl 304, dass ein ansteigender Wasserstoffgehalt zu stärker lokalisierter Martensitbildung um Ermüdungsrisse führt. Dieses Ergebnis kann durch die immer stärker gehemmte Martensitbildung durch eine Gleitlokalisierung erklärt werden.

Hydrogen-enhanced decohesion (HEDE)

Bereits 1926 entwickelte Pfeil [166] die erste Theorie, die Wasserstoff mit der Schwächung von Gleitebenen und Korngrenzen durch eine Kohäsion in Verbindung brachte. Troiano [167] entwickelte die Vorstellung, dass die geschwächte Atombindung durch die Abgabe des 1s Wasserstoff-Elektrons an die unvollständige 3d-Schale des Eisenatoms hervorgerufen wird. Die heutige Vorstellung der Dekohäsionstheorie (Abbildung 32) geht im Detail unter anderem auf Oriani [168] und weitere Arbeiten [169 bis 171] zurück und besagt, dass es bevorzugt zu einer Schwächung der Atombindungen (Dekohäsion) statt zu Abgleiten kommt. Damit kommt es durch die Dekohäsion zu einer stückweisen

Trennung von Atombindungen, sobald der Wert der kritischen Risspitzenöffnungsverschiebung (engl.: crack tip opening displacement CTOD) erreicht wird. Nach Knott [172] ist die Trennung der Atome vor der Risspitze nur eingeschränkt möglich, wodurch der Trennungsprozess von beginnenden Scherbewegungen von Atomen (engl.: atom shuffles) begleitet sein kann, um eine entsprechende CTOD zu ermöglichen. Gleichzeitig kann die Versetzungsaktivität die Dekohäsion begleiten und somit zu lokalen Spannungsüberhöhungen führen. Bevorzugt sind solche hohen Wasserstoffkonzentrationen und die daraus resultierende Dekohäsion an drei Stellen im Werkstoff zu finden [2, 170]:

- Direkt an der Risspitze, beziehungsweise wenige Atomabstände von ihr entfernt
- Innerhalb mehrerer 10 nm vor der Risspitze, wenn dort Gitterdefekte vorkommen, welche die Versetzungsbewegung behindern und damit zu einem lokalen Zugspannungsmaximum führen
- Mit einem Abstand von mehreren Mikrometern bis zu dem Zweifachen des CTOD-Wertes, wenn dort Bereiche mit dem Maximum des hydrostatischen Spannungsfeldes vorhanden sind (im Falle von hochfesten Stählen)

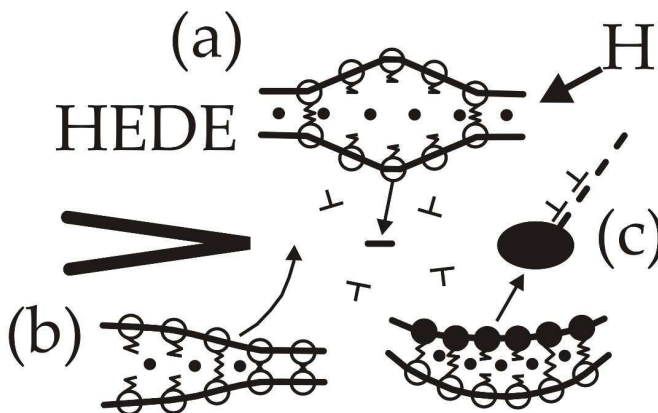


Abbildung 32: Schematische Darstellung des HEDE Effektes a) in der Matrix, b) durch absorbierten Wasserstoff und c) durch Wasserstoff an Partikel-Matrix Schnittstelle nach [2].

Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE) und Kombinationen

Der AIDE Mechanismus ist deutlich komplexer als die vorangegangenen Mechanismen und wurde im Laufe der Zeit unterschiedlich erklärt. Die älteste Arbeit (Petch und Stables [173]) aus dem Jahre 1952 erklärt den Mechanismus thermodynamisch durch die Anbindung von Wasserstoff an freie Oberflächen, wie z.B. Poren oder Anrisse. Dabei wird die Oberflächenenergie γ_{OF} des Werkstücks nach Griffiths [174, 175], laut Gleichung (25), reduziert:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E(\gamma_{OF} + \omega)}{\pi \cdot a}} \quad (25)$$

Neben der Oberflächenspannung γ_{OF} sind der E-Modul E , die kritische Risslänge a und die plastische Verformungsenergie ω Einflussparameter der kritischen Spannung σ , welche zum Risswachstum führt. Durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung sinkt die kritische Spannung entsprechend. Oberflächen für die Adsorption können neben inneren Fehlstellen wie Anrisse und Poren auch die Außenoberfläche sein. Andere Gase, wie z.B. O_2 und N_2 , zeigen höhere Adsorptionsenergien als Wasserstoff, führen allerdings nicht zur Versprödung. Somit ist nicht ableitbar, weshalb Elemente erhöhter Adsorptionsenergie keinen versprödenden Effekt auf den Werkstoff haben.

Lynch [2, 176 bis 179] entwickelte den AIDE Mechanismus (Abbildung 33) seit den 70er Jahren weiter und erklärt, dass der Wasserstoff an der Rissspitze die Emission von Versetzungen erleichtert. Dabei schreitet der Riss durch die Verbindung von Mikrohohlräumen vor der Rissspitze voran. Lynch argumentiert, dass die Adsorption von Wasserstoff an der Rissspitze und nicht der vor der Rissspitze in Lösung befindliche Wasserstoff die Versetzungsemission erhöht und zu lokaler Plastizität führt.

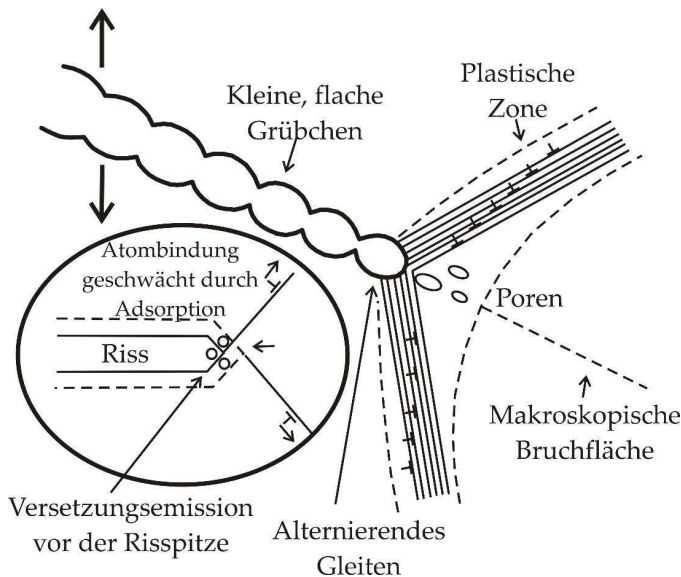


Abbildung 33: Schematische Darstellung des AIDE Mechanismus nach [2].

Auch Kombinationen der vorangegangenen Mechanismen sind laut Lynch [2] möglich (Abbildung 34). Hierbei werden durch den Wasserstoff die zwischenatomaren Bindungen geschwächt (HEDE), wodurch es zur vereinfachten Emission von Versetzungen kommt. Das Risswachstum findet durch stark lokalisierte Plastifizierung (HELP) statt. Im Allgemeinen können nur Versetzungen zum Risswachstum beitragen, welche aus Quellen entspringen, die genau die Risspitze schneiden. Dieser Anteil ist ohne eine Wasserstoffbelastung sehr gering, während der Großteil zum Abstumpfen des Risses und zu Dehnungen vor der Risspitze führt. Durch Hinzugabe von Wasserstoff wird die Versetzungsaktivität und -freisetzung erhöht und somit steigt auch der Anteil an Versetzungen, die auf passend geeigneten Gleitbändern wandern, um das Risswachstum zu unterstützen. Durch die grundsätzliche Versetzungsaktivität in der plastischen Zone vor der Risspitze bilden sich kleinste Poren an Partikeln und Gleitbandüberschneidungen. In der geschwächten Struktur kommt es zu lokalisiertem Abgleiten und daraus folglich zum Risswachstum. Entgegengesetzt zu der normalen

Risswachstumsrichtung kann so auch ein Riss von der entstandenen Pore in Richtung des Hauptrisses wachsen. Diese Koaleszenz kann durch die Anwesenheit von eingelagerten Wasserstoff bei geringeren Dehnungen stattfinden, auch da die gesamte Bruchenergie hierdurch reduziert wird. Die Porenbildung schärft die Rissspitze, was zu kleinen Riss-spitzenöffnungswinkeln führt. Typische Bruchflächen, welche bei Versagen durch den AIDE-Mechanismus entstehen, verlaufen entlang von Korngrenzen oder parallel zu kristallographischen Ebenen geringer Indizes und weisen meist kleine und flache Grübchen auf.

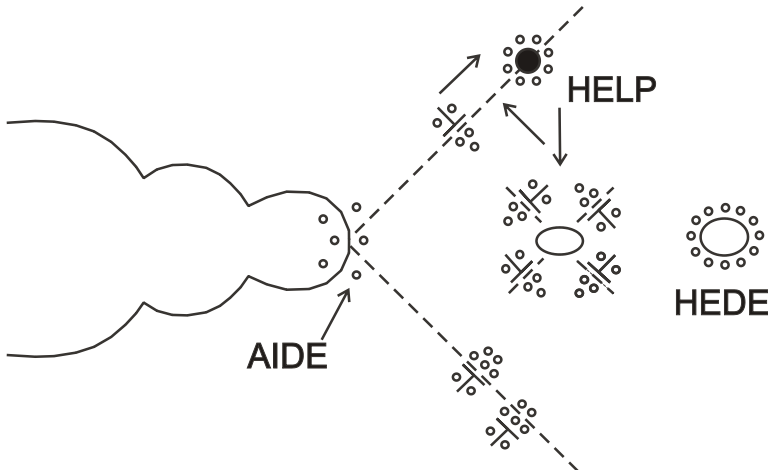


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Kombination der AIDE, HELP und HEDE Effekte nach [2].

2.3.9 Wasserstoffeinfluss auf das Ermüdungsverhalten

Es gilt als erwiesen, dass Wasserstoff einen negativen Effekt auf die Ermüdungslebensdauer eines Werkstoffes zeigen kann. In den zuvor zitierten Literaturstellen konnten, abhängig von Werkstoff, Wasserstoffumgebung und Probengeometrie, Einflüsse sichtbar gemacht werden. Dabei muss zwischen einer externen und internen, also durch Vorbelastung erzielte Wasserstoffbeaufschlagung, unterschieden werden. Diffundiert der Wasserstoff während der Prüfung aus dem

Werkstoff und liegt der gebundene Wasserstoffgehalt unterhalb einer schädigenden Grenze, kann die durch Wasserstoff induzierte Herabsetzung der Ermüdungslebensdauer niedriger ausfallen. Im Gegensatz dazu kann eine während der Versuchsführung gesteigerte Wasserstoffkonzentration im Werkstoff zu einer deutlichen Reduktion der Ermüdungslebensdauer führen. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung eines Wasserstoffeinflusses im LCF-/HCF-Übergangsbereich liegt, wird in diesem Kapitel auf die Einflüsse von Wasserstoff auf die verschiedenen Rissstadien und die Rissausbreitung in dem LCF-/HCF-Bereich eingegangen.

Für Proben ohne Wasserstoffbeaufschlagung gilt, dass Risse im LCF-/HCF-Ermüdungsbereich vor allem an der Oberfläche initiieren [7, 180]. Dabei spielen lokale Spannungsüberhöhungen eine übergeordnete Rolle, die aus Kerben oder Oberflächenrauigkeiten resultieren. Daneben kommt es durch die Mikrokerbwirkung von persistenten Gleitbändern und auch an Korngrenzen (z.B. durch lokale Anisotropiespannungen) zu einer Rissinitiierung.

Die schädigende Wirkung von Wasserstoff beginnt bereits bei der Rissinitiierung, wobei sich hierbei sowohl eine frühere Rissinitiierung als auch ein anderer Mikrostrukturort als Initiierungsstelle zeigen kann. Die veränderte Rissinitiierung wurde in der Literatur nicht tiefgreifend untersucht, da die Versuchsführung, gerade bei extern mit Wasserstoff beaufschlagten Proben, eine in-situ Beobachtung sehr schwierig macht. Einzelne Arbeiten postulieren, so z. B. von Nanninga [181], dass gerade die akkumulierte, plastische Dehnung durch die Wasserstoffeinwirkung erhöht und damit die Rissinitiierung begünstigt wird. Diese tritt durch entsprechende Wasserstoffmechanismen lokaler auf, so an Korngrenzen, aus dem Werkstoff austretenden Gleitbändern oder Mikrokerben. Diese bilden nicht nur lokale Spannungsüberhöhungen, sondern sind entsprechend große Fallen in denen sich der Wasserstoff bevorzugt anreichert. Eine Gleitlokalisierung in Form von höher ausgebildeten Gleitlinien, welche ebenfalls in einem größeren Abstand zueinander gebildet wurden als in entsprechenden Referenzproben, wurde von Aoki et al. [182] bei Versuchen mit dem austenitischen Edelstahl AISI304 in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet.

Eine Rissinitiiierung in vorbeladenen Proben an Korngrenzen-Tripelpunkten beobachteten Koyama et al. [183] in einem austenitischen Edelstahl und schlussfolgerten, dass die Kohäsionsenergie durch den anwesenden Wasserstoff herabgesetzt und so die Rissinitiiierung begünstigt wird. An höherfesten Stählen zeigen die Arbeiten von van Leeuwen [184] und McMahon [185] ebenfalls, dass Wasserstoff zu einer Rissinitiiierung an Korngrenzen führt.

In der Literatur [8, 186 - 192] wird häufig das Langrisswachstum artverschiedener Metallwerkstoffe unter dem Einfluss von Wasserstoff für bruchmechanische Auslegungen charakterisiert, welches, wie zuvor dargestellt, durch das da/dN über ΔK -Diagramm beschrieben wird. Hierbei zeigt sich, dass der Schwellenwert ΔK_{th} für die Langrissausbreitung im Bereich I durch einen Wasserstoffeinfluss bei niedrigeren Werten als in vergleichbaren Referenzproben liegt. Suresh und Ritchie [193] und Nibur und Somerday [194] beobachteten an Stählen unter dem Einfluss von Wasserstoff (Abbildung 35), dass der ΔK_{th} -Wert im Bereich I durch Wasserstoff deutlich erniedrigt ist, was einen früheren Rissbeginn bedeutet. Nibur klassifiziert die Kurvenbereiche des da/dN über ΔK -Diagramms im Fall einer Wasserstoffbeaufschlagung neu. Die linearen Kurvenverläufe der mit Wasserstoff beaufschlagten (Stadium IIa) und Referenzproben ohne eine Beaufschlagung von Wasserstoff (Stadium II) nähern sich einander an und laufen teilweise deckungsgleich. Bei höheren Spannungsintensitätswerten kommt es durch Wasserstoff ab dem kritischen Spannungsintensitätswert ΔK_{max}^T zu einem deutlich früheren, sprunghaften Anstieg der Kurve, welcher mit dem Kurvenverlauf in Bereich III bei Proben ohne Wasserstoffeinfluss vergleichbar ist.

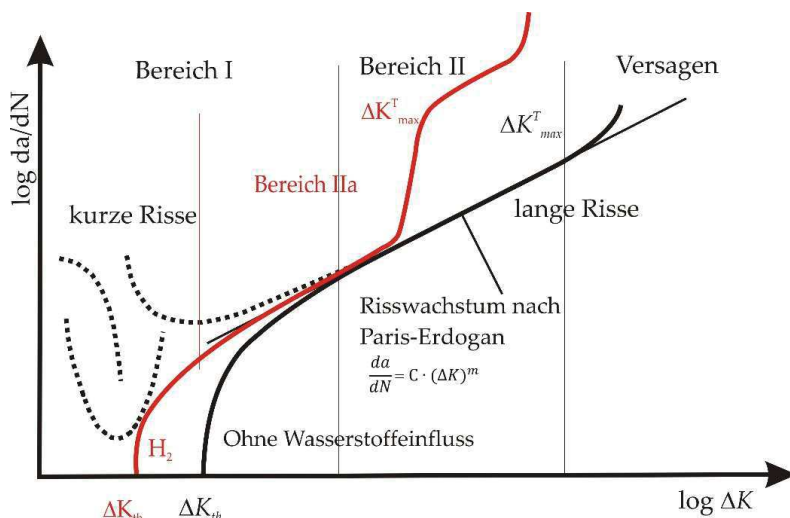


Abbildung 35: Schematische Änderung der durch Wasserstoff geänderten Kurvenverläufe im da/dN über ΔK -Diagramm nach [193, 195, 196].

Kurzzeitfestigkeit

Werkstoffe, die im Kurzzeitfestigkeitsbereich mit Wasserstoff beaufschlagt werden, zeigen laut Literatur, abhängig von ihrem Metallgitter, eine mehr oder minder ausgeprägte Neigung zu einer reduzierten Lebensdauer durch Wasserstoff. Werkstoffe mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter [8, 67, 182, 197] gelten als nur bedingt anfällig gegenüber Wasserstoff, während Werkstoffe mit einem kubisch raumzentrierten Metallgitter [8, 67, 198] als stark anfällig gelten. In der Vorgängerarbeit von Sattler [8] konnte gezeigt werden, dass auch kubisch flächenzentrierte austenitische Edelstähle anfällig für einer Reduzierung der Ermüdungslebensdauer durch Wasserstoff werden, wenn Faktoren wie der Nickelgehalt oder die Prüftemperatur geändert werden. So führt ein geringerer Nickelgehalt zu einer stärker ausgeprägten Metastabilität und damit höheren Neigung zur Martensittransformation während der zyklischen Verformung. Eine niedrigere Prüftemperatur führt ebenfalls zu einer leichteren Martensitbildung und damit zu einem Abfall der Ermüdungslebensdauer durch Wasserstoff. Andere Autoren [200 bis

202] bestätigen diese Vermutung dahingehend, dass auch sie eine Neigung zur Martensittransformation für verantwortlich für eine Wasserstoffanfälligkeit von CrNi-Stählen sehen. Im LCF-Ermüdungsbereich überlagern sich diverse Effekte mit denen von Wasserstoff, abhängig davon, ob der Wasserstoff durch eine Vorbelastung intern vorliegt oder durch eine externe Beaufschlagung während der zyklischen Belastung in das Metallgitter eindiffundiert. Eine Belastungsamplitude im Bereich der Kurzzeitfestigkeit führt zu hohen plastischen Verformungen in der ganzen Probe bzw. im Metallgitter. Daraus resultiert, dass auf Grund der hohen Spannungen das Metallgitter im Zughalbzyklus einer Amplitude sehr stark geweitet ist, wodurch der Wasserstoff schneller entlang eines Spannungsgradienten zu einer Risspitze diffundieren und den Rissfortschritt beschleunigen kann. Des Weiteren reißen Passivierungsschichten durch die hohe Verformung schneller auf, wodurch externer Wasserstoff leichter in das Metallgitter diffundieren kann.

Zeitfestigkeit

Im Vergleich zur Wasserstoffanfälligkeit von Werkstoffen im Kurzzeitfestigkeitsbereich, bewirken die niedrigeren Belastungsamplituden des Zeitfestigkeitsbereichs eine verringerte Reduzierung der Ermüdungslebensdauer durch Wasserstoff. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele [6, 182, 198, 203, 204] dafür, dass sich einige Werkstoffe, unabhängig vom entsprechenden Metallgitter, bei niedrigen Belastungsamplituden unanfällig gegenüber Wasserstoff zeigen. Dies gilt vor allem für Raumtemperatur, wie Sattler [8] am Beispiel von martensitischen und austenitischen Edelmärten zeigt. Er weist außerdem in Einstufenversuchen nach, dass Wasserstoff trotz geringerer Belastungsamplituden bei Temperaturen um $T = -50\text{ °C}$ eine genauso hohe Schädigung in den Proben bewirkt wie bei höheren Belastungsamplituden bei Raumtemperatur.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Versuchswerkstoffe

Um den Einfluss des Nickelgehalts auf das Ermüdungsverhalten des Werkstoffs X2CrNi19-11 unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoff zu untersuchen, wurden im Rahmen eines Vorgängerprojektes [8] durch die SCHMOLZ + BICKENBACH GUSS GmbH & Co. KG nach Vorgabe zwei Varianten des Werkstoffs X2CrNi19-11 mit Nickelgehalten von 9,07% (entspricht dem Stahl 304, [205]) und 12,36% (entspricht dem Stahl 304L, [205]) erschmolzen und durch die Saarschmiede GmbH in quadratische Stangenform (40x40 mm) geschmiedet. Die Werkstoffe werden im Folgenden nach ihrem Nickelgehalt verkürzt X2-9 (9,07% Nickel) und X2-12 (12% Nickel) genannt. Wie in Kapitel 2.1.3 dargestellt, beeinflusst der Nickelgehalt die verformungsinduzierte Martensitbildung maßgeblich. Durch die unterschiedlichen Nickelgehalte lässt sich der Einfluss der Martensitbildung und des Wasserstoffs auf die Kurzrissausbreitung separieren. Die Legierungen weisen entsprechend ihrer Nickelgehalte unterschiedlich stark ausgeprägte Neigungen zu verformungsinduzierter Martensitbildung auf, wobei ein geringerer Nickelgehalt die verformungsinduzierte Martensitbildung begünstigt. Der Tabelle 3 können alle relevanten Kennwerte der verformungsinduzierten Martensitbildung entnommen werden. Hierbei ist zu beachten, dass der rechnerische Wert M_s für den X2-12 unterhalb des absoluten Nullpunktes liegt, was technisch nicht möglich ist und lediglich aussagt, dass die Umwandlung nicht durch eine entsprechend niedrige Temperatur ausgelöst werden kann.

Die Phasenumwandlung nimmt durch mehrere Effekte eine wichtige Rolle ein. Einerseits wirkt der gebildete Martensit risshemmend, da es durch die Phasentransformation zu einer Volumenexpansion kommt und so Druckspannungen auf die Rissflanken aufgebracht werden [74]. Andererseits wird durch den anwesenden Wasserstoff global leichter Martensit gebildet, da der Wasserstoff zu einer Verringerung der Stapelfehlerenergie führt (siehe Kapitel 2.3).

Tabelle 3: Temperatur zur Phasenstabilität sowie Chrom- und Nickeläquivalente für die Werkstoffe X2-9 und X2-12.

Kennwerte/ Werkstoff	M_s (nach [29]) [°C]	M_{d30} (nach [30].) [°C]	$Ni_{\text{Ä}}$ (nach[25]) [-]	$Cr_{\text{Ä}}$ (nach[25]) [-]	SFE γ (nach [32]) [mJ/m ²]
X2-9	-82,59	-48,64	10,35	18,88	21,52
X2-12	(-276,86)	-111,99	13,72	18,54	41,86

Bei dem Werkstoff X3CrNiMo13-4 (X3, [206]) handelt es sich um einen in dem Vorgängerprojekt [8] verwendeten, kommerziell erworbenen und rein martensitischen Edelstahl. Dieser wurde bei der Saarschmiede GmbH einer Wärmebehandlung (1.000 °C, 0,5 h, luftgekühlt, 560 °C, 4 h, luftgekühlt) mit dem Ziel unterzogen, eine gegenüber dem Ausgangszustand abgesenkte Dehngrenze unterhalb von 827 MPa einzustellen. Das Vorgängerprojekt untersuchte mit Hilfe dieser Wärmebehandlung, ob ein martensitisches Gefüge oder eine hohe Streckgrenze Auslöser für eine erleichterte wasserstoffinduzierte Schädigung bilden, was beides in der Literatur gemutmaßt wird (siehe Kapitel 2.1.3.3). Alle Probenrohlinge wurden aus dem Grundmaterial mittels Funkenerosion herausgetrennt und spanend in die endgültige Probenform (Kapitel 3.3) überführt.

Die durchschnittliche Korngröße liegt bei 72 μm für den X2-9 und bei 81 μm für den X2-12 [8]. Eine repräsentative Mikrostruktur ist in Abbildung 36 dargestellt, die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe geht aus Tabelle 4 hervor. Für den X3 lässt sich auf Grund der martensitischen Gefügestruktur keine eindeutige Korngröße ermitteln.

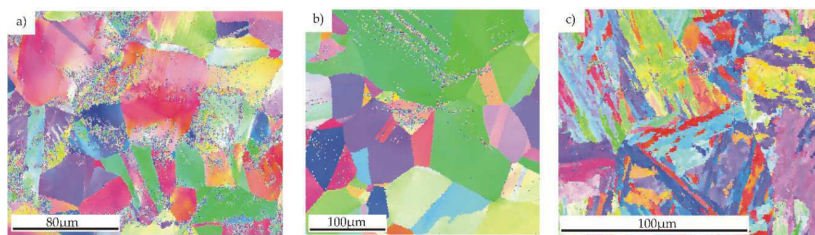


Abbildung 36: Repräsentative Mikrostrukturen der untersuchten Werkstoffe a) X2-9, b) X2-12 und c) X3.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in [Masse-%], [8].

[%]/ Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ni	Ti	N
X2-9	0,014	0,53	1,71	0,010	0,009	18,05	0,02	0,01	9,07	0,005	0,016
X2-12	0,016	0,48	1,75	0,012	0,008	18,14	0,02	0,01	12,36	0,005	0,017
X3	0,023	0,42	0,61	0,018	0,001	12,38	0,368	-	4,41	0,004	-

3.2 Verfahren zur Analyse der Werkstoffmikrostruktur

3.2.1 Konfokales Lasermikroskop

Die Probenoberflächen der Ermüdungsproben wurden mit Hilfe des Licht- und Lasermikroskops der Marke Olympus Modell LEXT OLS4000 untersucht. Mit diesem konfokalen Laser-Scanning Mikroskop ist eine Auflösung von 0,01 µm sowie Vergrößerungen von 108:1 bis zu 17280:1 möglich [207]. Zur Bilderzeugung wird ein Laserstrahl in Zeilen und Spalten über die Oberfläche gerastert, wobei die Laserstrahlen von dem bestrahlten Bereich punktförmig reflektiert werden. Diese passieren die Objektiv- und Tubuslinse und werden durch die Lochblende fokussiert. Bei korrekt eingestellten Abstand zwischen der Tubuslinse und der Lochblende befinden sich der reflektierende Punkt und der mittig in der Lochblende sitzende Punkt zur gleichen Zeit im Fokus, wovon *konfokal* abgeleitet wird. Ausschließlich im Brennpunkt der Lochblende liegende Signale werden detektiert, während außerhalb der Fokusebene liegende Informationen ausgeblendet werden, sodass ein Gesamtbild der Probenoberfläche aus zusammengesetzten Punktabbildungen besteht. Das für diese Arbeit genutzte Mikroskop rastert die Probenoberfläche nicht nur in einer Ebene ab, sondern erhöht deren Tiefenschärfe bzw. ermöglicht deren dreidimensionale Abbildung, da durch das Abrastern Schichtaufnahmen erstellt und zusammengesetzt werden. Durch dieses Merkmal können mikrostrukturelle Veränderungen an der Oberfläche, wie

heraustretende Gleitbänder nicht nur dargestellt, sondern in ihrer Höhe quantifiziert werden.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskop

Neben der konfokalen Lasermikroskopie konnte im Rahmen dieser Arbeit zur hochauflösenden Abbildung der Probenoberflächen, der Detektion von Phasen, Kornorientierungen sowie zur TEM-Probenpräparation ein hochauflösendes Focused Ion Beam-System (FIB) des Typs Helios Nanolab 600 der Firma FEI genutzt werden. Die Auflösung der Elektronenoptik, welche mit einer Feldemissionskathode ausgestattet ist, beträgt 0,9 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und 1,4 nm bei 1 kV. Die genutzte Ionenoptik steht im 52° Winkel zum Elektronenstrahl und weist eine Auflösung von 5 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV auf. Die Ionenoptik kann neben der Kontrasterzeugung auch zum Abtragen von Material an der eingebauten Probe genutzt werden. So können gezielt charakteristische, mikrostrukturelle Bereiche einer Probe entnommen werden. Der Prozess der TEM-Probenpräparation mittels FIB-Technik wird in Kapitel 3.3.4 ausführlich beschrieben.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskop

Zur transmissionselektronischen Analyse verschiedener Probenzustände in Hinblick auf ihre wasserstoffabhängigen Versetzungsanordnungen wurde ein Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) des Typs Talos F200X des Herstellers FEI genutzt. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie wird hierbei eine Probe durchstrahlt, wobei die Bildgebung unterhalb der Probe auf einem Phosphorschirm stattfindet. Die Beschleunigungsspannung beträgt bis zu 200 kV, womit im STEM Modus eine Hochauflösung von 0,16 nm erreicht werden kann. Die theoretische Funktionsweise eines TEMs wurde in Kapitel 2.1.4.5 erläutert.

3.3 Materialprüfsysteme, Probengeometrien und –präparation

3.3.1 Ermüdungsversuche

3.3.1.1 Probenpräparation

Die Ermüdungsproben aller untersuchten Werkstoffe wurden den zugelieferten Halbzeugen durch Drahterodieren und Fräsen entnommen. Durch die mechanische Fertigung der Probenrohlinge kommt es bei den X2-9 und X2-12 Proben zu verformungs-induziertem α' -Martensit an der Probenoberfläche. Um diese Werkstoffe mit zu Beginn der Ermüdungsversuche rein austenitischem Gefüge untersuchen zu können, wurde die Probenoberfläche genauso wie die des X3-Werkstoffs mit den α' -Martensitbereichen sowohl durch händisches Schleifen und Polieren (SiC Schleifpapier, Körnung bis 4000) sowie durch daran anschließende elektrochemische Politur abgetragen. Der dabei verwendete Elektrolyt besitzt folgende Zusammensetzung: 70 Vol-% Ethanol, 12 Vol-% destilliertes Wasser, 10 Vol-% Diethylenglukol, 8 Vol-% Perchlorsäure (70 %). Bei einer Elektrolyttemperatur von -10 °C bis -20 °C und einer Spannung von ca. 12 V wurde für 3-4 Minuten poliert.

3.3.1.2 Einbringung von Kerben

Um den Ort der Rissinitiierung vorzugeben und so ausschließlich das Risswachstum betrachten zu können, wurden innerhalb einer X2-9 Versuchsreihe seitlich Kerben in die bereits gefräste Flachprobe eingebracht. Dazu finden sich diverse Methoden in der Literatur, wobei sich als aufwändigste Methode das Strukturieren der Oberfläche mittels FIB (siehe Abbildung 37, [208]) nennen lässt, bei der zielgenau eine Kerbe mittig in die Probe eingebracht wird. Auch das einfache Einbringen von Kerben mittels Rasierklinge [7, 209] oder das Anbohren [5] von Ermüdungsproben wird in der Literatur behandelt.

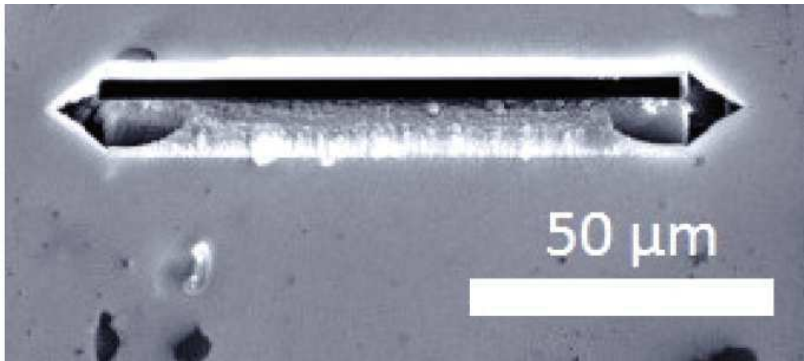


Abbildung 37: Mittels FIB eingebrachte Kerbe in der Aluminiumknetlegierung EN-AW 6082, [208]

Für eine der X2-9 Versuchsreihen wurden runde Erodierkerben (mittels herkömmlicher Drahterodiermaschine) und scharfe Rasierklingenkerben (Eigenbau Kerbapparat) in die Miniaturproben eingebracht. Hierbei erfolgt die Spannungsüberhöhung gegenüber der ungekerbten Probenform für die Erodierkerben um einen Faktor von $k_E=1,2$ und um $k_R=1,8$ für den mit Rasierklingen eingebrachten Kerb (mittels Finiter Elemente Methode ermittelt). Bei der hier verwendeten Eigenbau-Kerbapparat, entwickelt im Rahmen einer Bachelorarbeit durch M. Sacakli [210] (Abbildung 38), handelt es sich um eine Micro-controller-gesteuerte Anlage, die eine Rasierklinge schrittweise (μm -genau) in die Probe fährt. Dabei gleitet die Probenaufnahme für ein festes Zeitintervall unter der Rasierklinge vor und zurück. Am Ende eines solchen Zyklus fährt die Rasierklinge um einen weiteren Schritt tiefer in Probenrichtung. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die voreingestellte Kerbtiefe erreicht ist.

Bei der Entwicklung des Systems wurde darauf geachtet, dass die verwendete Rasierklinge nicht als Schneidmedium, sondern ausschließlich als Träger für eine Diamantsuspension ($9\text{ }\mu\text{m}$ Körnung) dient. Hierdurch kann die Kerbe, ohne Druckeigenspannungen zu erzeugen, in die Probe eingebracht werden. Dies ist vor allem für den hier vorgestellten metastabilen austenitischen Edelmetallen wichtig, da die Ermüdungsproben vor Versuchsstart frei von einer martensitischen Phase sein sollen. Martensit würde sich bei einem direkten Kontakt mit der Rasierklinge durch die wirkenden Spannungen bilden. Zur Verifizierung der Präparationsapparatur wurden

diverse Geschwindigkeiten der Probenaufnahme sowie Zeitintervalle zur vertikalen Zuführung der Rasierklinge getestet. Daran anschließend wurde der Kerbbereich mittels EBSD-Scan untersucht, wobei keine martensitische Umwandlung festgestellt werden konnte.

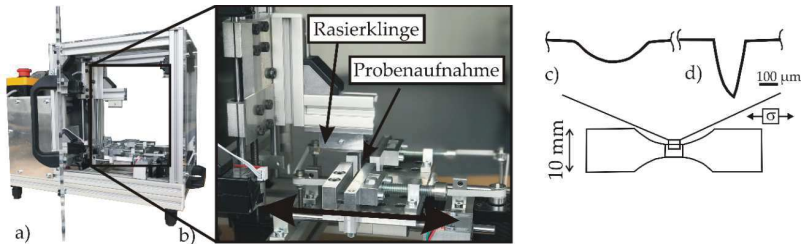


Abbildung 38: a) Kerbapparat, b) Vergrößerung der Probeneinspannung und der Rasierklinge, c) Erodierkerbgeometrie und d) Rasierklingenkerbgeometrie.

3.3.1.3 Servohydraulische Universalprüfmaschine

Die Dauerschwingversuche wurden mit Hilfe einer servohydraulischen Universalprüfmaschine des Herstellers MTS (Typ 810 mit einer 100 kN Kraftmessdose) durchgeführt. Diese ermöglicht durch den an der Universität Siegen entwickelten Vakuumrezipienten Versuche in Hochvakuum (Vakuumwerte bis 5×10^{-5} mbar), um das Ermüdungsverhalten von Proben ohne den Einfluss einer Atmosphäre zu charakterisieren. Die ausführliche Beschreibung des Systems ist in den Arbeiten von Kleffmann [211] und Fischer [212] zu finden. Für die Ermüdungsversuche wurde eine runde Probenform (Abbildung 39) mit „Shallow-Notch“-Einkerbung auf der Vorderseite genutzt. Diese Kerbe ermöglicht eine Beobachtung mittels Fernfeldmikroskop, um die Entstehung und das Wachstum von mikrostrukturell kurzen Ermüdungsrissen *in-situ* zu beobachten. Eine Dehnungsmessung mit Hilfe eines Extensometers oder Dehnungsmessstreifens konnte aufgrund der verwendeten Probenform, die ausschließlich der Initiierung und Beobachtung kurzer Ermüdungsrisse diente, nicht durchgeführt werden.

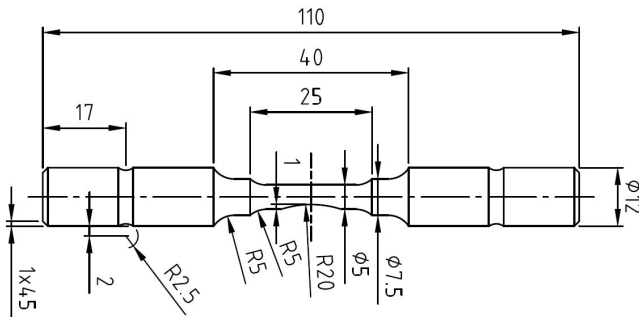


Abbildung 39: Probengeometrie der Servohydraulikprobe mit einseitiger „Shallow-Notch“.

3.3.1.4 *In-situ* Miniaturprüfmaschine

Die Ermüdungsversuche wurden ebenfalls mit Miniaturproben (Abbildung 40) an einer elektromechanischen Miniaturprüfmaschine (Abbildung 41) durchgeführt, welche mittels Kammererweiterung in ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Philips XL30 LaB₆ eingebaut wurde. Die Miniaturprüfmaschine wird von einem Piezoaktuator betrieben und kann sowohl wechselnd als auch zugschwellend eingestellt werden. Die für wechselnde Belastung notwendige Positionierung des Piezoaktuators auf halber Auslenkung führt zu einer Vorspannung der Tellerfedern. Der Piezoaktuator übt damit Zugspannungen auf die Probe aus, die Tellerfedern bei Entlastung des Piezoaktuators hingegen Druckspannungen. Dabei kann eine maximale Gesamtauslenkung von 140 μm erreicht werden. Die Proben werden mit Niederhaltern biegefrei zwischen dem Grundkörper und einem Schlitten am Lastrahmen gespannt. Die Prüffrequenz von maximal 35 Hz und die Maximalspannung von 390 MPa wird kraftgeregelt aufgebracht. In der Arbeit von Roth [74] wird die Entwicklung der Prüfmaschine ausführlich beschrieben.

Um neben Vakuum-Referenzproben auch wasserstoffbeladene Proben an Laborluft ermüden zu können, wurde die Miniaturprüfmaschine außerhalb ihrer Kammererweiterung an das konfokale Laser-Mikroskop adaptiert. Die Versuchsführung wurde

quasi *in situ* durchgeführt, wofür in festen Intervallen (5.000 Zyklen) Bilder der Probenoberfläche aufgenommen und später für die Rekonstruktion der Rissinitiiierung und des Rissverlaufs ausgewertet wurden.

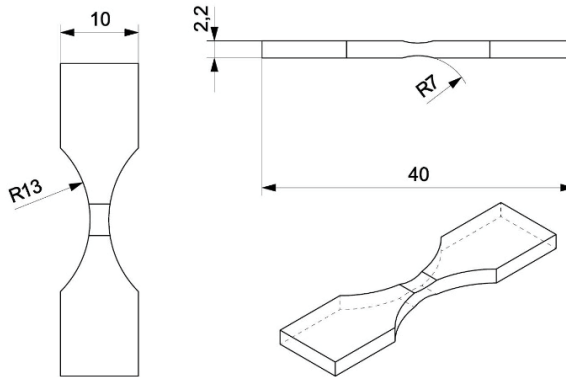


Abbildung 40: Probenform der Miniaturprüfmaschine.

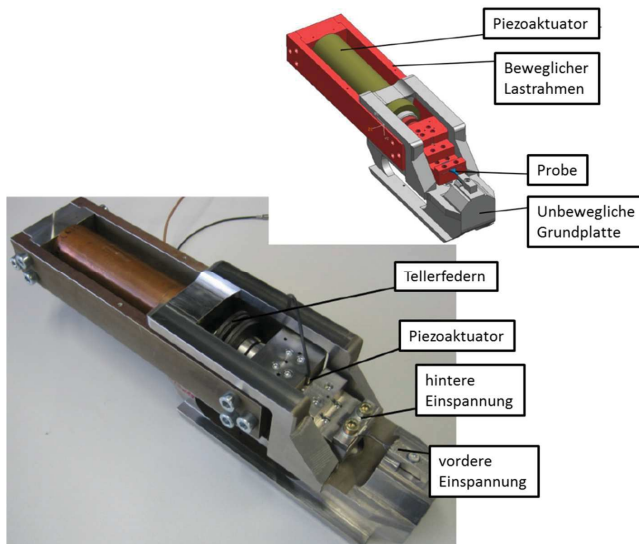


Abbildung 41: Aufbau der elektromechanischen Miniaturprüfmaschine.

3.3.2 Zyklische Indentierungsversuche

Indentierungsversuche mit 10 Zyklen, PhyBaL-Methode

Zur Charakterisierung des zyklischen Verformungsverhaltens der Materialien wurden zyklische Indentierungsversuche mit einem Fischerscope H100C (Microindenter) und für eine höhere Auflösung mit einem Hysitron Triboindenter (Nanoindenter) durchgeführt. Die im folgenden beschriebene Messmethode ist unter dem Begriff PhyBaL bekannt (siehe auch Kapitel 2.2.4) [115, 117, 118]. Beide Prüfgeräte ermöglichen eine kontinuierliche Messung der Indentierungstiefe h und der Indentierungskraft F . Bei den zyklischen Indentierungsversuchen mit dem Fischerscope H100C wird das Material durch einen Vickers-Eindringkörper mit einer Frequenz von 0,083 Hz und einer maximalen Indentierungskraft von 1 N zyklisch belastet, während bei dem Hysitron Triboindenter eine Frequenz von 1 Hz mit einem Berkovich-Indentierungskörper und eine maximale Belastung von 5 mN aufgebracht wurde. Ab dem zweiten der insgesamt zehn Zyklen kann eine F-h-Hystereseschleife aufgenommen werden [115, 117, 118]. Gemäß der plastischen Dehnungsamplitude $\varepsilon_{a,p}$, die mittels Spannung-Dehnung-Hystereseschleifen der Indentierungsversuche bestimmt wird, ist die halbe Breite bei mittlerer Belastung definiert als die plastische Indentierungstiefenamplitude $h_{a,p}$ (siehe Abbildung 42 a), mit der das zyklische Verformungsverhalten der Werkstoffe beschrieben wird [115, 117, 118]. Die Werte von $h_{a,p}$ werden in Abhängigkeit von der Anzahl der Zyklen dargestellt und die resultierenden $h_{a,p}$ -N-Kurven analysiert (siehe Abbildung 42 b). Ab dem 5. Zyklus weist die $h_{a,p}$ -N-Kurve eine Änderung der Steigung auf, was darauf hindeutet, dass makroplastische Verformungsprozesse gesättigt sind und mikroplastische Verformung das zyklische Verformungsverhalten der Materialien dominiert [115, 117, 118]. Darüber hinaus kann das Verhalten nach dem 5. Zyklus durch eine Potenzgesetzfunktion $h_{a,p} \propto N^{\varepsilon_{II}}$ Gl. (27) beschrieben werden (siehe Abbildung 42 b), deren Exponent ε_{II} als Verfestigungsexponent CHT bezeichnet wird [67-69]. Darüber hinaus kann das Verhältnis zwischen dem zweiten und vierten Zyklus mit der Potenzgesetzfunktion $h_{a,p} \propto N^{\varepsilon_{II}}$ (26) angenähert werden, die die Differenz zwischen den gemessenen $h_{a,p}$ -Werten und $h_{a,p} \propto N^{\varepsilon_{II}}$ in diesem System darstellt.

$$h_{a,p \ I} = h_{a,p} - h_{a,p \ II} = a_I \cdot N^{\varepsilon_{II}} \quad (26)$$

$$h_{a,p} II = a_{II} \cdot N^{e_{II}} \quad (27)$$

Da der $h_{a,p} II$ -Wert Teil der Beschreibung der gesamten $h_{a,p}$ -N-Kurve ist und insbesondere der lokal begrenzte mikroplastische Verformungsprozess im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, wird die Eindringtiefenamplitude $h_{a,p} II$ zur Charakterisierung des zyklischen Verformungsverhaltens der Werkstoffe eingesetzt. Je steiler die Steigung der $h_{a,p}$ -N-Kurve ist, desto stärker zeigen sich Verfestigungsprozesse, die im Werkstoff bei den zyklischen Indentierungsversuchen auftreten. Folglich stellt eine steilere Steigung ein höheres zyklisches Verfestigungspotential des Werkstoffs dar. Da der zyklische Verfestigungsexponent e_{II} die Steigung der $h_{a,p}$ -N-Kurve ab dem 5. Zyklus beschreibt, wird er als Referenzwert für das zyklische Verfestigungspotenzial des Werkstoffs verwendet. Neben der Charakterisierung des zyklischen Verformungsverhaltens aus dem 2. Zyklus kann die im ersten Indentierungszyklus beobachtete Indentierungstiefe zur Bestimmung der Martens'härte (HM) des Werkstoffs und damit als Referenzwert für die monotonen mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe verwendet werden. Um repräsentative Werte für e_{II} und die Martens'härte (HM) zu erhalten, wird für jeden Werkstoffzustand eine Mindestanzahl von 40 zyklischen Mikroindentierungsversuchen durchgeführt.

Gemäß [118] wird bei Nanoindentierungsversuchen eine höhere Streuung der Ergebnisse erwartet, da eine höhere Abhängigkeit von mikrostrukturellen Inhomogenitäten im Nanobereich besteht. Daher wurden die Nano-Eindring-Indentierungsversuche mit einer Mindestanzahl von 100 Punkten für jeden Werkstoffzustand durchgeführt. In beiden Prüfansätzen wurden die Messpunkte mit einem solchen Abstand angeordnet, dass eine Wechselwirkung verschiedener Eindringpunkte gemäß [213] ausgeschlossen werden kann. Es ist zu beachten, dass bei zyklischen Eindringversuchen eine mehrachsige Spannungsbedingung auf den Werkstoff angewendet wird, die zu einem kugelförmig plastisch verformten Volumen unter dem Indentierungskörper führt, dessen Durchmesser von der Indentierungsdiagonale abhängt [119 bis 121, 214].

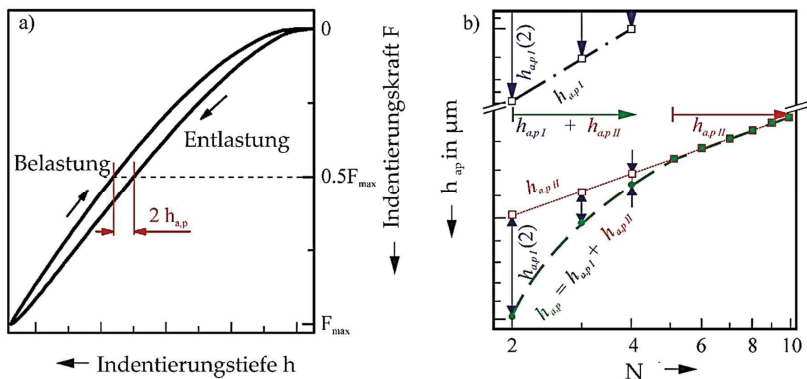


Abbildung 42: Schematische Beschreibung von a) Indentierungshystereseschleife mit Definition der plastischen Indentierungstiefenamplitude $h_{a,p}$ und b) $h_{a,p}$ -N-Kurven, die bei zyklischen Indentierungsversuchen nach [67-69] erhalten wurden.

Indentierungsversuche mit 800.000 Zyklen

Zusätzlich wurden dynamische Nano-Indentierungsversuche bei Zyklen weit über die zehn Zyklen des PhyBaL_{CHT}-Ansatzes und bei deutlich geringeren Indentierungskräften durchgeführt. Daher ermöglichen diese Ergebnisse die Charakterisierung der zyklischen Eigenschaften der Werkstoffe auf der Nanoskala. Dabei wird der Indentierungskörper mit einer quasistatischen Last von 100 μN belastet, die von einer sinusförmigen Amplitude von 80 μN mit einer Frequenz von 220 Hz für eine Stunde überlagert wird, was 8×10^5 Zyklen entspricht. Bei diesen Indentierungsversuchen ist eine Messung der gesamten Indentierungstiefe nicht möglich. Durch die Bestimmung des Kontaktmoduls zu Beginn der Prüfungen und die kontinuierliche Erfassung der Steifigkeit kann jedoch die Auslenkungsamplitude ermittelt werden. Basierend auf diesem Prüfprinzip konnte kein signifikanter Einfluss eines thermischen Drifts auf die Prüfergebnisse beobachtet werden. Neben dem Fortschritt wurden mit der MatLab-Funktion (*findchangepts*) abrupte Änderungen der Auslenkungsamplitude bestimmt und gemäß Faisal et al. [215] zur Charakterisierung der Verformungsprozesse im Nanobereich verwendet. Um statistisch zuverlässige Daten zu liefern, wurden die Versuche an zehn verschiedenen Punkten der

Probe wiederholt, welche zur Vermeidung von Wechselwirkungsphänomenen mindestens 100 μm voneinander entfernt lagen.

3.3.3 *Wasserstoffmessung und Wasserstoffvorbeladung*

3.3.3.1 Wasserstoffkonzentrationsmessung

Der Wasserstoffanalysator der Firma Leco Typ H836 wurde zur Messung des zuvor in den Werkstoff eingelagerten Wasserstoffs genutzt. Die zu analysierenden Proben sollen im Falle von Stählen ein ungefähres Gewicht von 1 g aufweisen, was einer Größe von $8 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ entspricht. Die Probe wird in einen Grafitiegel gegeben, welcher durch einen Widerstandsofen derart aufgeheizt wird, dass die Probe darin aufschmilzt. Hierbei kommt es zu einem Ausgasen der Probe, wobei der zuvor im Stahl gelöste Wasserstoff als Wasserstoffgas entweicht und durch ein Trägergas (Argon) weitertransportiert wird. Durch das Durchströmen eines aufgeheizten Reagenzes wird das Wasserstoffgas (H_2) zu Wasser (H_2O) umgewandelt, welches im Anschluss über eine Infrarot-Messzelle transportiert wird. Diese gibt den Wasserstoffgehalt als Wasserstoffkonzentration in parts per million (wppm) aus [216].

3.3.3.2 Wasserstoffvorbeladung

An der Materialprüfungsanstalt der Universität Stuttgart (MPA) wurden die in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoffproben in einem Autoklav mit Wasserstoff vorbeladen (473 K, 180 bar H_2). Die Reinheit des verwendeten Wasserstoffgases betrug 99,9999%, was dem Reinheitsgrad 6.0 entspricht. Um die Wasserstoffvorbeladung reproduzierbar und mit entsprechenden Wasserstoffgehalten durchzuführen, wurden zu Beginn des Forschungsvorhabens definierte Probenvolumina ($4 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ Würfel, 1 g Masse, siehe Abbildung 43) über verschiedene Zeiträume an der MPA vorbeladen und in einem Kryogenbehälter bei 87 K zwischengelagert.

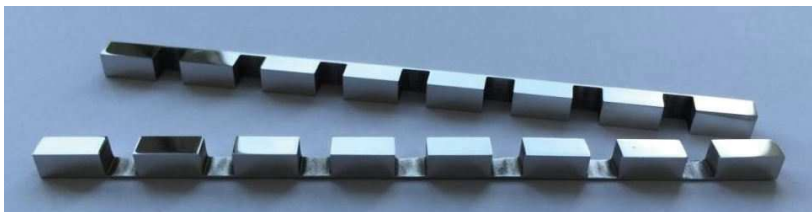


Abbildung 43: Riegelförmige Beladungsproben mit 1 g Unterteilung.

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurde der Wasserstoffgehalt an der Universität Siegen ermittelt. Dies geschah sowohl direkt nach der Beladung, um den Eingangswert zu bestimmen als auch in festen Intervallen nach zwei, vier und acht Wochen (bei Raumtemperatur) um eine Effusion des Wasserstoffs zu charakterisieren. Hierbei konnte innerhalb der Messtoleranz keine Wasserstoffeffusion ermittelt werden. Durch die Beladung aus der Gasphase wurden in den X2-9 ca. 25 wppm und in den X2-12 ca. 37 wppm Wasserstoff eingebracht. Es zeigte sich, dass bei der Lagerung selbst über mehrere Monate an Laborluft im Falle der austenitischen Edelstähle keine signifikante Wasserstoffeffusion nachzuweisen ist.

Neben der Wasserstoffbeladung aus der Gasphase wurden die rein martensitischen Proben als Vergleich zu einer Gasbeladung mittels elektrochemischer Beladung mit Wasserstoff beaufschlagt. Diese Beladung erfolgte am Lehrstuhl selbst. Dafür wurden die Proben im ersten Arbeitsschritt mit Nickel beschichtet, um zum einen den Einfluss des Elektrolytes auf die Oberfläche zu minimieren und zum anderen die Bildung einer Passivschicht zu verhindern. Die eigentliche elektrochemische Wasserstoffbeladung wurde im Anschluss durchgeführt. Hierzu wurde als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure genutzt. Diese besaß eine Konzentration von 1 mol/l [135, 217]. Der Elektrolyt wurde auf einer Temperatur von 50 °C gehalten, während ein Potentiostat eine Stromstärke von 1,1 mA pro cm² bereitstellte, wobei die Probe für einen Zeitraum von 3,5 h beladen wurde.

3.3.4 TEM Proben Präparation

Die Präparation der TEM-Proben erfolgte aus Proben der jeweiligen Lieferzustände der Werkstoffe sowie aus zuvor getesteten Ermüdungsproben. Diese Ermüdungsproben stammten aus den Rissausbreitungsversuchen, in denen der Einfluss von zuvor eingelagertem Wasserstoff untersucht wurde. Je nach Probenvolumen wurden die TEM-Proben konventionell (Lieferzustand und große Proben aus Versuchen an dem servohydraulischen Prüfsystem) sowie mittels Focused Ion Beam (FIB) präpariert. Die folgenden Abschnitte erklären die jeweiligen Arbeitsschritte.

3.3.4.1 Konventionelle Präparation

Die Probenentnahme aus den Servohydraulikproben geschah entweder senkrecht oder parallel zur zuvor eingebrachten Belastung (Abbildung 44). Hierbei wird eine automatische Präzisionssäge verwendet, ein sehr geringer Vorschub eingestellt und eine Scheibe von 1,5 mm Dicke abgetrennt, um Verformungen und damit Verfälschungen der Analyse auszuschließen. Hieran schließt das manuelle Schleifen mittels SiC Schleifpapier (Körnung bis 4000) an, wobei die Probe von beiden Seiten gleichmäßig und druckfrei bis zu einer Dicke von 80 – 100 μm geschliffen wird. Aus den entstandenen Folien werden 3 mm im Durchmesser messende Scheiben ausgestanzt, welche im Anschluss mittels elektrochemischen Dünnen in der Präparationsanlage der Firma Struers, TypTenuPol-5, bis zur Elektronentransparenz gedünnt wurden.

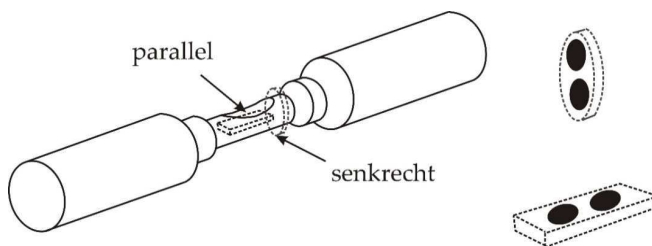


Abbildung 44: Entnahmerichtungen der konventionellen TEM-Lamellen.

Die Prozessparameter des elektrolytischen Dünnens hängen stark von dem jeweiligen Material und Elektrolyt ab, weshalb eine entsprechende Polierspannung und Stromdichte bestimmt werden musste (siehe Tabelle 5). Während zu hohe Polierspannungen zu Pittingbildung auf der Probenoberfläche führen, kommt es bei zu niedrigeren Spannungen zum Anätzen der Proben. Der Materialabtrag beim elektrochemischen Dünnen findet durch das Auftreffen einer negativ geladenen Elektrolytlösung auf beiden Seiten der Probe („twobeam jet“) statt. Durch eine in die Steuerung eingebaute Leuchtdiode wird der Prozess bei einem erreichten Lichtstopwert, also einer zuvor eingestellten Lichtintensität, abgebrochen, sobald ein Loch erzeugt wurde.

Tabelle 5: Parameter beim elektrochemischen Dünnen der untersuchten Werkstoffe.

Werkstoff	Elektrolyt			Lichtstopwert
	Zusammensetzung	Temperatur [°C]	Flussrate	
X2-9	90 vol.% Essigsäure	14	33	250
	10 vol.% Perchlorsäure			
X2-12	90 vol.% Essigsäure	14	33	250
	10 vol.% Perchlorsäure			
X3	75 vol.% Methanol	0	20	250
	20 vol.% Glycerin			
	5 vol.% Perchlorsäure			

3.3.4.2 Präparation mittels Focused Ion Beam-Technik

Mittels der Focused Ion Beam-Technik (siehe Kapitel 3.2.2) wurden TEM-Proben entnommen und elektronentransparent präpariert, welche aus den Miniaturproben der Ermüdungsversuche stammten. Diese Präparationstechnik erlaubt es, in exakt definierten Bereichen einer Ermüdungsprobe („Shallow-Notch“-Probe) TEM-Proben zu entnehmen und so gezielt Orts- und Richtungsabhängigkeiten zu untersuchen. So können TEM-Proben unmittelbar vor oder auch in Rissspitzen entnommen werden, um zum Beispiel Versetzungsanordnungen darstellen zu können. Durch vorangeschaltete

Oberflächenscans (REM, EBSD) wurden für die Charakterisierung des Ermüdungsverhaltens interessante Bereiche ausgewählt (Abbildung 45 a), wobei Abstände zur ausgebildeten Risspitze und Richtungen variiert wurden.

Vor dem eigentlichen Schneidprozess wird die zu entnehmende Stelle mittels einer Platinschicht (mittels Gasinjektionssystem (GIS)) vor den oberflächenmanipulierenden Gallium-Ionen geschützt. Mit der im System eingebundenen Software *AutoTEM G2* wird die rechteckig abgeschiedene Platinschicht erkannt und mittels Kreuzen für die nachgeschalteten Prozesse markiert (Abbildung 45 b). Die Software steuert den Gallium-Ionenstrahl und „gräbt“ einen 1,5 μm dicken Bereich mittig zwischen den zuvor eingebrachten Kreuzen frei (Abbildung 45 c). Sowohl der Grobschnitt als auch der Polierprozess der Probenoberfläche finden automatisiert statt. Die nun noch in ihrem „Krater“ feststehende Probe wird mittels „U-Cut“ an den Seitenflächen und der Unterseite freigeschnitten. Bevor der letzte Schnitt gesetzt wird, muss der Mikromanipulator an der Probe positioniert und mittels kleiner Platinabscheidungen befestigt werden. Anschließend wird die Probe komplett freigeschnitten, wonach sie an dem Manipulator hängt (Abbildung 45 d) und aus ihrem Krater gehoben sowie an ein entsprechendes Transportgrid transportiert und fixiert (Abbildung 45 e und f) werden kann. Um eine Elektronentransparenz zu erreichen, wird die herausgetrennte Lamelle beidseitig gedünnt, indem sie abwechselnd um wenige Grad gekippt und mit dem Ionenstrahl gestreift wird. Die Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls wird beim Dünnen (bis zu einer Probendicke von 200 nm) von 30 kV sukzessive mit abnehmender Probendicke bis auf 5 kV reduziert. Das daran anschließende Polieren („finishen“) wird bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV durchgeführt. Beiden Präparationsschritten ist der finale Transport und das Einbauen der Proben in einen Doppelkipphalter für die Untersuchung im TEM gemein. Mit diesem Halter lassen sich Proben um bis zu 30 Grad kippen, um neigungsabhängig Strukturen charakterisieren zu können.

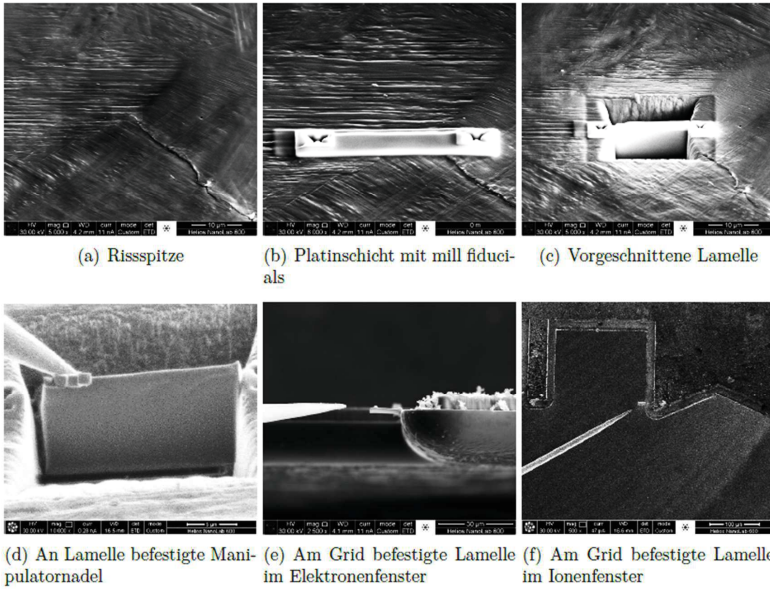


Abbildung 45: Schematischer Ablauf der TEM-Probenpräparation mittels FIB [218].

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die mit den artverschiedenen Edelstählen X2-9, X2-12 und X3 durch Ermüdungsversuche, Indentierungsversuche sowie TEM-Charakterisierung generierten Ergebnisse dargestellt.

Da alle drei Werkstoffe in unterschiedlichen Halbzeugformen vorlagen sowie unterschiedliche Eigenschaften besaßen, konnten nicht alle Werkstoffe mit den gleichen Versuchsaapparaturen getestet und charakterisiert werden. So war die Versuchstechnik bei dem X2-9 aufgrund des geringen Chargenmaterials auf die Miniaturprobengröße beschränkt. Aus diesen Ermüdungsproben wurden im weiteren Verlauf Indentierungsproben sowie TEM-Proben entnommen. Während die beiden austenitischen Edelstähle X2-9 und X2-12 an Laborluft sowohl in beladenen und unbeladenen Zustand getestet wurden, konnte der X3 zusätzlich auch in Vakuum getestet werden. Versuche mit dem X2-9 in Vakuum blieben ergebnislos, da die erreichbare Kraft und Auslenkung der Miniaturprüfmaschine nicht zu einer Rissinitiation in Vakuum führte.

Auf Grund der starken Streuung in den Risswachstumskurven des X2-12 wurde dieser im Verlauf dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt, sodass Experimente mit z.B. vorgekerbten Proben nur mit dem X2-9 durchgeführt wurden. Die TEM-Charakterisierung konnte nur bei den beiden austenitischen Werkstoffen ausführlich durchgeführt werden, da sich der X3 durch zu starke Beugungskontraste für eine detaillierte Betrachtung als unbrauchbar erwies.

4.1 Rissinitiation

Die Beobachtung des Risswachstums erfolgte *in situ* mittels Fernfeldmikroskop sowohl an „Shallow-Notch“ Proben in der servohydraulischen Prüfmaschine als auch an Miniaturproben an der Miniaturprüfmaschine mit Hilfe des Lasermikroskops und des Rasterelektronenmikroskops alle 2.500 bis 5.000 Zyklen. Dabei wurde der jeweilige Kerbgrund

nach Rissen abgesucht, da hier durch die Probengeometrie das Spannungsmaximum auftritt und so die Rissinitiierung auf diesen Bereich lokalisiert wird.

Die Identifizierung der Rissinitiierung konnte bei den quasi *in situ* Versuchen nicht in Echtzeit erfolgen, da sich die bildenden Risse in einem so großen Bereich wie dem Kerbgrund zunächst nicht von der umliegenden, durch die Ermüdung ausgebildete Topografie unterscheiden. Durch die kontinuierliche Beobachtung und Aufnahme der Oberfläche konnte aber nach eindeutiger Identifizierung eines Risses in den Aufnahmen zurückgegangen und so die Rissinitiierung detektiert werden. Die so detektierten Risse konnten ab einer Länge von ca. 10 μm erfasst werden. Dieses Vorgehen bringt für die austenitischen Edelstähle den Nachteil mit sich, dass zum Zeitpunkt der Risserkennung keine Unterscheidung mehr möglich ist, ob der Riss in gebildeten Martensit beginnt oder die Martensitbildung durch eine hohe plastische Verformung an der Rissspitze begünstigt wird.

4.1.1 Austenitischer Edelstähle

Die Risse in allen untersuchten metastabilen Austeniten X2-9 und X2-12 initiieren unabhängig von einer Wasserstoffbeladung an in der Literatur beschriebenen Mikrostrukturorten wie Korngrenzen, Zwillingsgrenzen und Gleitbändern (siehe Kapitel 2.2.1). Im Vergleich ist deren Häufigkeitsausprägung stark abhängig von einer Wasserstoffvorbeladung. So initiieren Risse in unbeladenen Referenzproben ungefähr gleichverteilt in Gleitbändern (siehe Abbildung 46) und an Korngrenzen. Demgegenüber initiieren Risse in mit Wasserstoff vorbeladenen Proben fast ausschließlich an Korngrenzen oder Korngrenzentrifelpunkten. Selten wurde eine Rissinitiierung an Gleitbändern beobachtet. Korngrenzentrifelpunkte sind durch das Zusammentreffen von drei Korngrenzen in einem Punkt gekennzeichnet, was die Abbildung 47 anhand der Rissinitiierung in einer vorbeladenen X2-12 Probe exemplarisch zeigt. Risse wachsen von diesen Korngrenzentrifelpunkten (Abbildung 47 a) in die umliegenden Körner, wobei die günstigere Orientierung über die zuerst eingeschlagene Richtung entscheidet. Während die Zyklenzahl der Rissinitiierung bei den untersuchten X2-12 Proben nur wenig von einer

Wasserstoffvorbelastung beeinflusst wird, zeigt sich bei den Untersuchungen an den verschiedenen Zuständen des X2-9 eine deutlich frühere, wasserstoffinduzierte Rissinitiierung (siehe folgendes Kapitel 4.2.1). Darüber hinaus zeigte der X2-9 eine Rissinitiierung bereits bei einer deutlich niedrigeren Spannungsamplitude. So lag die Spannungsamplitude bei den Versuchen mit unbelasteten Referenzproben um 30 MPa höher als in Versuchen an vorbelasteten Ermüdungsproben.

Unabhängig von einer Wasserstoffvorbelastung initiierten bei jeder ermüdeten Probe mehrere kurze Risse im Kerbgrund, wobei in dieser Arbeit der primär ausgebildete Riss zur Beschreibung des Risswachstums über die Zyklen genutzt wird. Ein zweiter Riss in direkter Nachbarschaft zu dem erst initiierten Riss ist ebenfalls in Abbildung 47 c dargestellt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe des X2-9 mit definiert eingebrachten (scharfen) Kerben werden bezüglich ihrer Rissinitiierung im Kapitel 4.2.1 dargestellt.

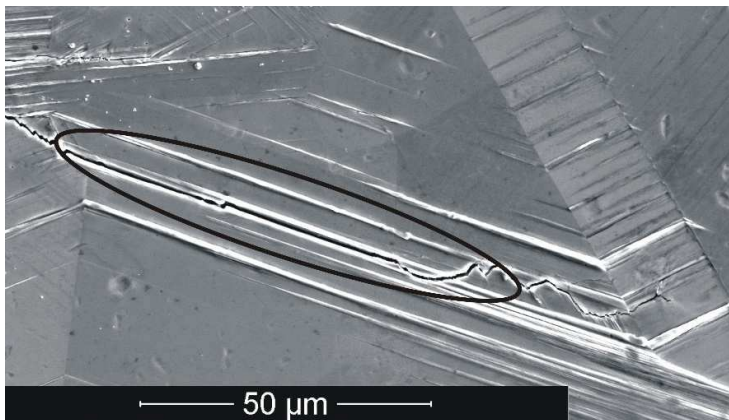


Abbildung 46: Exemplarische Darstellung einer Rissinitiierung in einem Gleitband einer unbelasteten Referenzprobe(X2-12, an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 66.000 Zyklen).

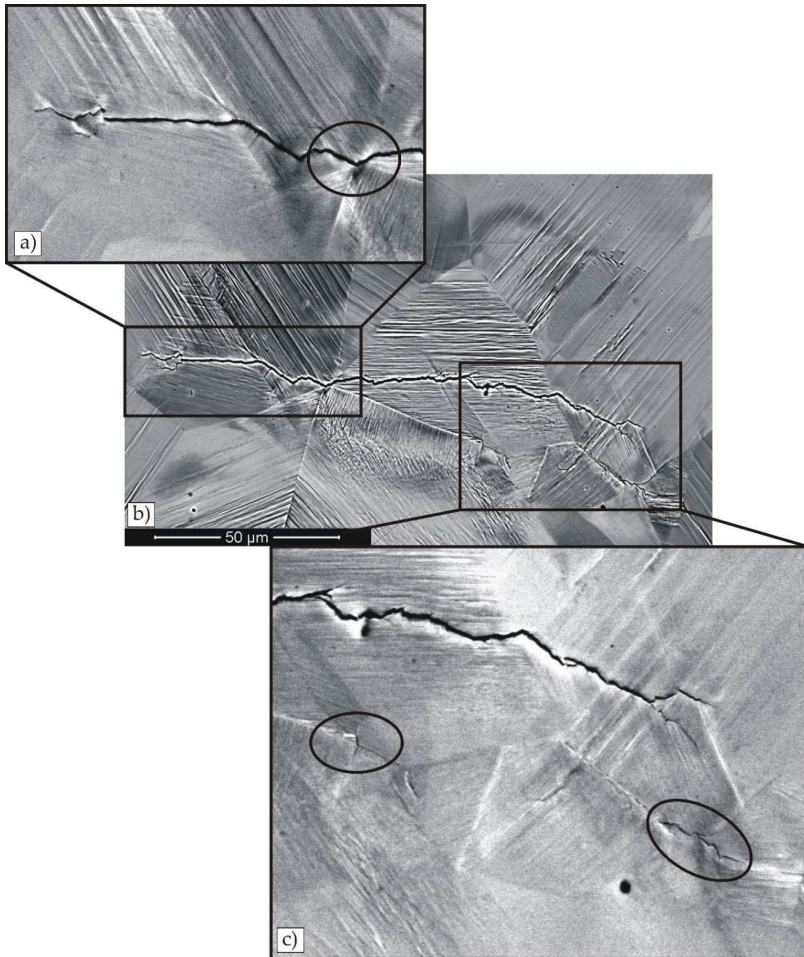


Abbildung 47: Exemplarische Darstellung verschiedener Rissinitiiierungen in einer mit Wasserstoff vorbeladenen Probe (X2-12, vorbeladen an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 44.000 Zyklen) a) an einem Korngrenzentripelpunkt, b) in der Übersicht und c) im Spannungsschatten des ersten Risses.

4.1.2 Martensitischer Edelstahl

Auch in dem rein martensitischen Edelstahl X3 initiierten unabhängig von einer Wasserstoffvorbeladung (5 wppm wurden erreicht) mehrere Risse pro Probe im Kerbgrund, teilweise sogar im gegenseitigen Spannungsschatten auf unterschiedlichen Kerbhöhen. Es lässt sich in Bezug auf eine Wasserstoffvorbeladung kein Unterschied bezüglich Rissinitiiierungsort feststellen. Sehr eindeutig ist der Unterschied in der durchschnittlichen Zyklenzahl der Rissinitiiierung. Diese liegt durch eine Wasserstoffvorbeladung deutlich niedriger als bei den anderen getesteten Bedingungen. Alle untersuchten Risse initiierten unabhängig von einer Wasserstoffvorbeladung interkristallin zwischen Martensitnadeln. Dabei lassen sich sowohl Initiiierungen von Rissen in ehemaligen Austenitkörnern zwischen Martensitnadeln als auch an ehemaligen Austenitkorgrenzen finden. Die Abbildung 48 stellt exemplarisch die Rissinitiiierung (Markierung) an verschiedenen Mikrostrukturorten dar.

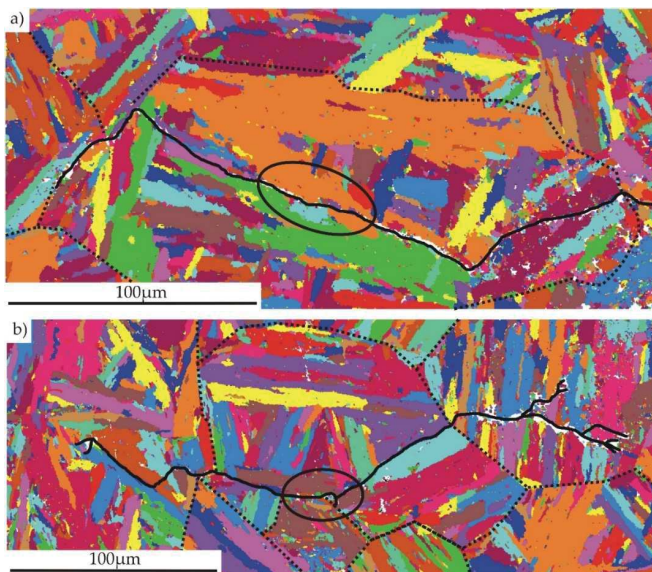


Abbildung 48: Exemplarische Darstellung der Rissinitiiierung in X3-Ermüdungsproben (X3, an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=665$ MPa): a) Referenzzustand mit Rissinitiiierung innerhalb eines ehemaligen

Austenitkorns (Aufnahme bei 45.000 Zyklen) und b) H₂-vorbeladener Zustand mit Rissinitiiierung an einer ehemaligen Austenitkorngrenze (Aufnahme bei 60.000 Zyklen); jeweils nachgezeichnet.

4.2 Risswachstum

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ermüdungsversuche hinsichtlich ihres mikrostrukturellen Risswachstums dargestellt. Im Fokus dieser Betrachtung stehen die wasserstoffinduzierten Veränderungen des Risswachstumsverhaltens im LCF-/HCF-Bereich. Untergliedert wird dieses Kapitel im Weiteren nach der Art der Rissinitiierung (ungekerbt / vorgekerbt).

4.2.1 Austenitische Edelmstähle

Natürliche Rissinitiierung, ohne definiert eingebrachte Kerben

Dieses Kapitel stellt die Versuchsergebnisse der austenitischen Edelmstähle X2-9 und X2-12 dar, welche eine natürliche Rissinitiierung im Kerbgrund aufzeigten. Die Ermüdungsproben wurden in unbeladenen Referenzzustand sowie mit Wasserstoff vorbeladen charakterisiert, wofür in Abständen von 5.000 Zyklen Aufnahmen der Oberflächen angefertigt wurden. Alle durchgeführten Versuche fanden an Laborluft statt, darüber hinaus wurden drei Proben des X2-9 als unbeladene Referenzproben in Vakuum ermüdet. Die Abbildung 49 stellt die beiden Werkstoffe X2-9 und X2-12 mit ihren Risswachstumskurven gegenüber. Aufgetragen ist hierbei die Risslänge a in μm über die Zyklenzahl N .

Die Proben des X2-9 (Abbildung 49 a) wurden zunächst sowohl an Laborluft als auch in Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) mit einer Spannungsamplitude von $\Delta\sigma_a = 430$ MPa ermüdet. Die Ermüdungsversuche mit Referenzproben an Laborluft und Vakuum wurden bei einer vorher definierten Grenzlasterpielzahl von 70.000 Zyklen abgebrochen. Da hier keine Rissinitiierung beobachtet werden konnte, wurden die Versuche als „durchgelaufen“ gewertet. Diese „Durchläufer“ zeigten sowohl an Laborluft als auch in Vakuum gleichermaßen ein hohes Maß an Martensitbildung, wobei eine deutlich stärker ausgeprägte Gleitbandbildung an Laborluft beobachtet wurde als in Vakuum. Im Weiteren wurden die Referenzproben an Laborluft mit einer Spannungsamplitude von

$\Delta\sigma_a = 460$ MPa ermüdet, mit welcher eine natürliche Rissinitiierung beobachtet werden konnte.

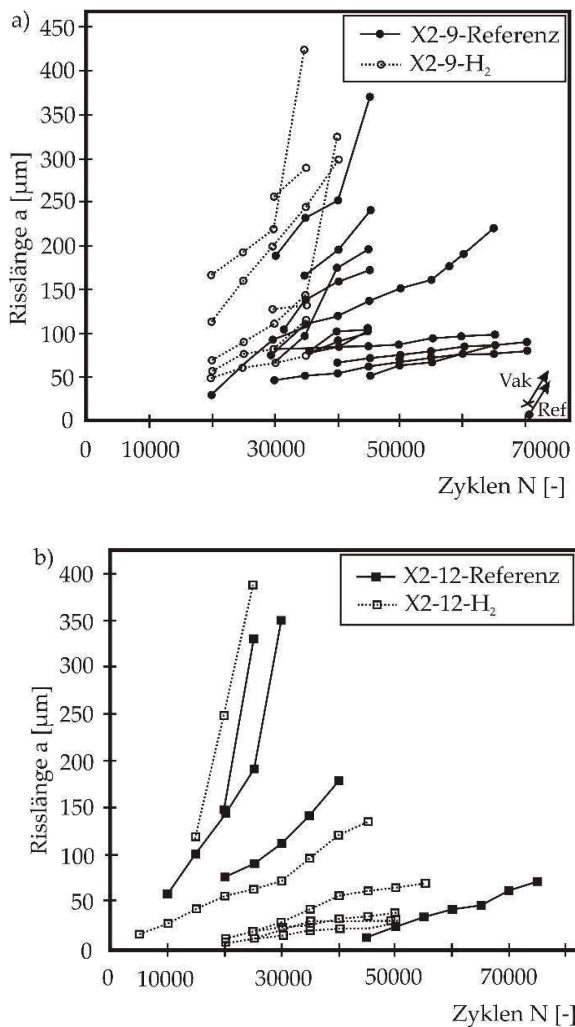


Abbildung 49: Risswachstumskurven von a) X2-9 und b) X2-12; gemessen an vorbelasteten Proben (gepunktet) und Referenzproben (durchgezogen). Spannungsamplituden X2-9-Referenz: $\Delta\sigma/2=460$ MPa, X2-9-H₂: $\Delta\sigma_a=430$ MPa, Referenzzustand und beladener Zustand des X2-12: $\Delta\sigma_a=365$ MPa.

Die mit Wasserstoff vorbeladenen Proben aus X2-9 zeigten bereits bei 430 MPa ein frühes Probenversagen, weshalb hier auf eine Erhöhung der Spannungsamplitude verzichtet wurde. Der späte Beginn der Risswachstumskurven liegt darin begründet, dass die durch die Gleitbandbildung stark plastifizierten Probenoberflächen eine höhere Auflösung des Rissbeginns verhinderte. So ist zu erklären, dass Risse in allen Proben bei einer relativ späten Zyklenzahl starten.

Die Kurven der mit Wasserstoff vorbeladenen X2-9 Proben zeigen sogar trotz der geringeren Spannungsamplitude eine deutlich frühere Rissinitiierung als die bei einer höheren Spannungsamplitude getesteten Referenzproben. Die erkennbare Rissinitiierung der mit Wasserstoff vorbeladenen Proben beginnt im Durchschnitt in der Darstellung erst bei deutlich längeren Rissen, welche im Weiteren ebenfalls eine sehr viel höhere Wachstumsrate aufweisen als unbeladene Referenzproben. Des Weiteren konnten Risse in Referenzproben beobachtet werden, die ab einer Risslänge von ca. 80 μm eine sehr geringe Risswachstumsrate aufweisen. Dem gegenüber mussten einige Versuche mit vorbeladenen Proben abgebrochen werden, da innerhalb weniger hundert Zyklen die Risswachstumsrate stark anstieg und so eine Rissanalyse nicht möglich gewesen wäre, ohne einen Bruch der Probe zu riskieren.

Die Versuche mit X2-12 Proben (Abbildung 49 b) wurden mit einer Spannungsamplitude von $\Delta\sigma_a = 365 \text{ MPa}$ durchgeführt, welche bei allen getesteten Proben innerhalb 5.000 bis 20.000 Zyklen zu einer Rissinitiierung führte. Die Risswachstumskurven aller X2-12 Proben zeigen untereinander eine starke Streuung der Risswachstumsgeschwindigkeiten, unabhängig von einer Vorbeladung mit Wasserstoff. So kann kein eindeutiger Trend erkannt werden, der eine Veränderung der Risswachstumsrate durch eine Wasserstoffvorbeladung der Proben aufzeigt. Sowohl hohe als auch niedrige Risswachstumsraten lassen sich bei Rissen beider Probenzustände beobachten, wodurch ein Rückschluss auf Schädigungsmechanismen durch die reine Betrachtung der Risswachstumsraten nicht möglich ist.

Die Abbildung 50 zeigt exemplarisch zwei Wechselverformungskurven des X2-12, in denen der aufgenommene Traversenweg über die Zyklenzahl N aufgetragen ist. Bei diesen exemplarischen Versuchen wurden keine Risswachstumsraten ermittelt, da

ausschließlich das Wechselverformungsverhalten dargestellt werden sollte. Beide Proben wurden bis zum Bruch ermüdet, welcher in einem ähnlichen Zyklenbereich liegt (ca. 85.000 Zyklen). Bei ansonsten gleichem Wechselverformungsverhalten zeigt die Referenzprobe im Vergleich zu der mit Wasserstoff vorbeladenen Probe eine länger andauernde Rissausbreitung bis zum Bruch.

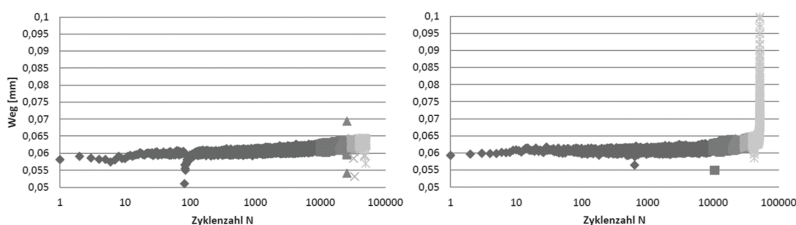


Abbildung 50: Exemplarische Darstellung der Wechselverformungskurven des X2-12 in a) mit Wasserstoff beladenen Zustand und b) unbeladenen Referenzzustand.

Das mikrostrukturelle Risswachstum wird stark von der lokalen Mikrostruktur beeinflusst. So zeigt die Abbildung 51 exemplarisch die Risswachstumsgeschwindigkeit eines Risses in einer mit Wasserstoff vorbeladenen Probe abhängig von seiner Richtung, aufgetragen über die Risslänge. Es zeigt sich, dass ein mikrostruktureller Riss zu Beginn (Rissinitiation eingekreist) stark von lokalen Barrieren abhängig wächst, sodass ein charakteristisches Oszillieren, also Beschleunigen und Reduzieren der Risswachstumsgeschwindigkeit, beobachtet werden kann. So reduziert sich die Risswachstumsgeschwindigkeit im rechten Rissverlauf signifikant, während sich die Rissfront einem Zwilling (mit Pfeil markiert) nähert. Die Risswachstumsgeschwindigkeit nimmt an beiden Rissfronten ebenfalls stark ab, bevor sich die Rissfronten schließlich aufspalten (mit Pfeilen markiert). Nach der Aufspaltung der Rissfronten nimmt die Risswachstumsgeschwindigkeit wieder zu. Zu beachten ist, dass die Risswachstumsgeschwindigkeiten über Zyklenbereiche gemittelt wurden, wodurch der Einfluss der Korngrenze im rechten Risspfad nicht gesondert charakterisiert werden kann.

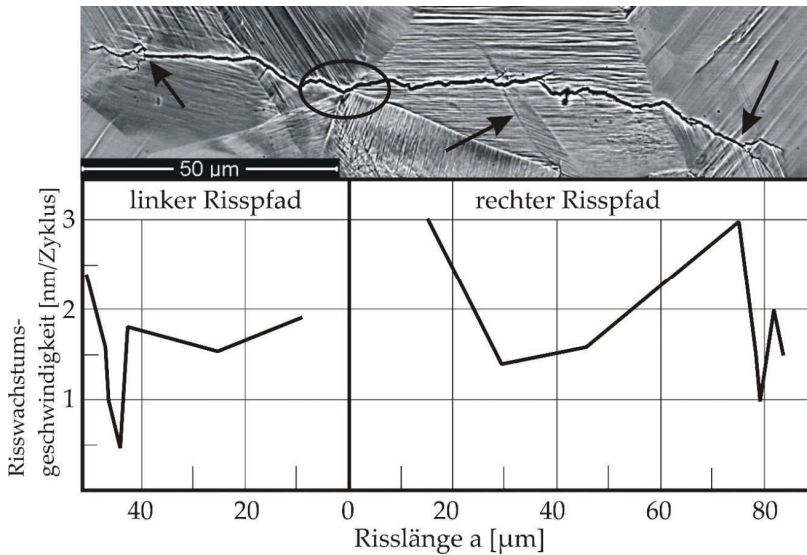


Abbildung 51: Exemplarische Darstellung der Risswachstumsgeschwindigkeit in einer vorbelasteten X2-12 Probe (vorbelasten an Luft getestet mit $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 44.000 Zyklen, Risslängenmessung alle 10.000 Zyklen bis 40.000 Zyklen, danach alle 1.000 Zyklen) auf linke und rechte Rissfront aufgelöst.

Sowohl der X2-9 als auch der X2-12 zeigen eine verformungsinduzierte Martensitbildung während der Ermüdung, welche die Risswachstumsgeschwindigkeit und die Rissmorphologie beeinflusst (siehe Kapitel 2.1.3). Dabei zeigt sich die Martensitumwandlung in den X2-9-Proben (siehe Abbildung 52) stärker als in den stabileren X2-12-Proben (siehe Abbildung 53). Im Fall der X2-12-Proben übt eine Vorbelastung mit Wasserstoff keinen nennenswerten Einfluss auf die Martensitbildung während der zyklischen Verformung aus.

Die martensitische $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung findet in der plastischen Zone vor der Rissspitze statt, exemplarisch anhand einer Referenzprobe des unbelasteten X2-9 in Abbildung 52 dargestellt. Der vor der Rissspitze gebildete Martensit führt zu einem Umlenken der Rissrichtung innerhalb eines Korns bis weiterer Martensit vor der Rissspitze gebildet wird und

die Rissrichtung wieder umgelenkt (siehe Markierungen in Abbildung 52 a)) wird. So lässt sich in der Abbildung erkennen, dass die Mikrostruktur während des mikrostrukturellen Risswachstums einen starken Einfluss auf die Risswachstumsrichtung zeigt, die Martensitbildung allerdings zu einem alternierenden Risswachstum führt.

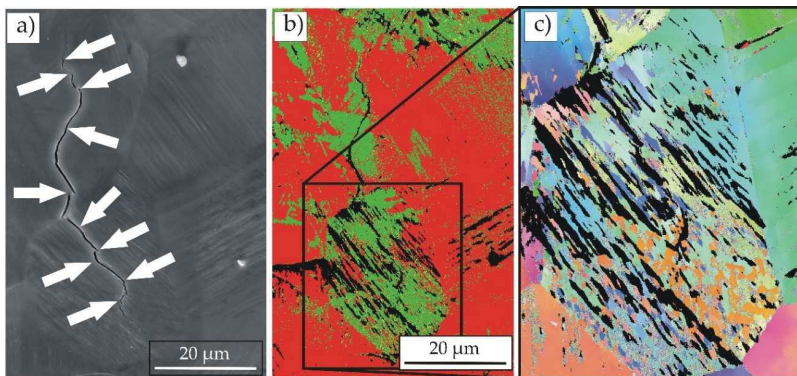


Abbildung 52: Exemplarische Darstellung (X2-9, Referenzzustand an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=460$ MPa, 45.000 Zyklen) eines a) Rissverlaufs und b) der Martensitbildung um den Rissverlauf (grün: Martensit, rot: Austenit) sowie c) die IPF (inverse pole figure)-Darstellung um die Risspitze.

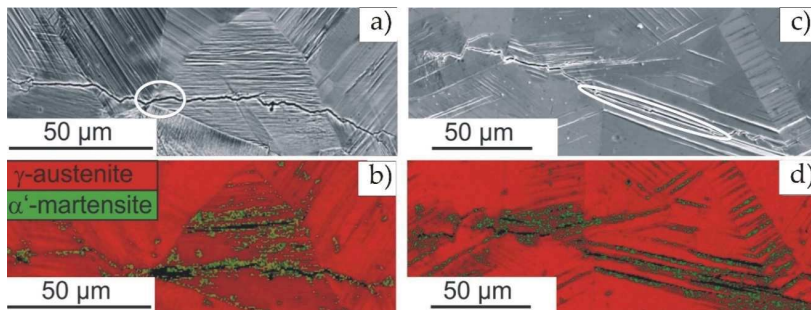


Abbildung 53: Exemplarische Darstellung der Rissverläufe in a) einer vorbelasteten Probe (X2-12, vorbelastet an Luft getestet, $\Delta\sigma/2=365$ MPa, 44.000 Zyklen) und c) einer Referenzprobe (X2-12, an Luft getestet, $\Delta\sigma_a=365$ MPa, 66.000 Zyklen) sowie der zugehörigen Martensitbildung b) und d).

Rissinitiierung durch definiert eingebrachte Kerben

Um für den X2-9 den Lebensdaueranteil der Rissinitiierungsphase zu verkürzen bzw. fast auf Null zu reduzieren, wurde die Rissinitiierung vorgegeben und entsprechende Proben vor Versuchsbeginn eingekerbt (siehe Kapitel 3.3.1.2). Die Versuchsreihe (1 Hz, RT, siehe Abbildung 54) wurden an mit Wasserstoff beladenen (26 wppm) und unbeladenen Referenzproben durchgeführt, welche jeweils durch die zuvor beschriebene Probenpräparationsmethoden scharf bzw. rund gekerbt wurden. Bei allen Proben betrug die Nennspannungsamplitude $\Delta\sigma_a=430$ MPa. Um einen Vergleich zu den zuvor durchgeführten, ungekerbten Versuchsreihen Abbildung 49 zu ermöglichen, wurden exemplarische Risswachstumskurven von vorbeladenen Proben in das neue Risswachstumsdiagramm eingefügt (Kurven ohne Markierungen). Sehr deutlich ist zu erkennen, dass Risse in rund gekerbten Referenzproben bei ähnlichen Lastspielzahlen initiieren wie in ungekerbten Proben. Hierbei spielt es keine wesentliche Rolle, ob die ungekerbten Proben unbeladen als Referenz oder mit Wasserstoff vorbeladen getestet wurden. Aus den Versuchen geht ebenfalls hervor, dass Referenzproben auf scharfe Kerben deutlich sensibler reagieren als auf runde Kerben, was zu einer früheren Rissinitiierung führt. Risse in rund gekerbten Wasserstoffproben initiieren unter gleichen Bedingungen deutlich früher und weisen eine höhere Risswachstumsgeschwindigkeit auf als Risse in entsprechenden Referenzproben. Es konnte zudem beobachtet werden, dass in Referenzproben mit runden Kerben mehrere Risse im Kerbgrund initiierten.

Die Abbildung 55 zeigt exemplarische Rissverläufe in scharf gekerbten Proben. Eine EBSD-Analyse nach dem Risswachstum blieb durch die sehr starke Plastifizierung der Probenoberfläche ergebnislos. Daher wurde für eine abschließende Rissbetrachtung eine Bildzusammenstellung erstellt. Hierfür wurden die abschließend mittels konfokalem Lasermikroskop aufgenommenen Risse in die IPF-Darstellung eingefügt, welche initial bei 0 Zyklen aufgenommen wurde. Unabhängig von einer Wasserstoffvorbeladung zeigt sich in beiden Proben ein stetiger Wechsel von interkristallinen und transkristallinen Risswachstum. Der Rissverlauf wächst in der mit Wasserstoff vorbeladenen Probe stärker alternierend auf mehreren Gleitsystemen, während der Riss in der Referenzprobe größere Verzweigungen bzw. Nebenrisse aufweist.

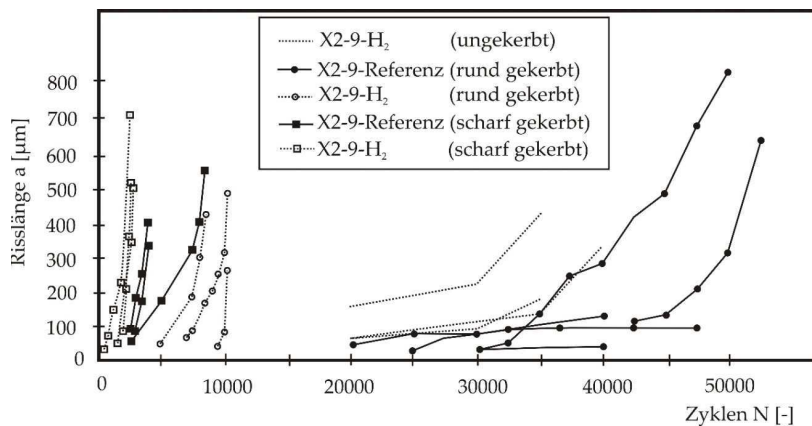


Abbildung 54: X2-9 Risswachstumskurven, gemessen an vorbeladenen Proben (gepunktet) und Referenzproben (schwarz), $\Delta\sigma_a=460$ MPa.

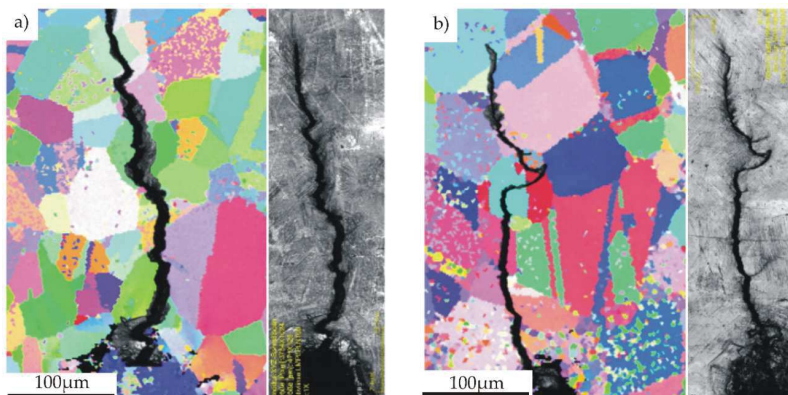


Abbildung 55: Rissverläufe in vorgekerbten Ermüdungsproben des X2-9 im a) mit Wasserstoff vorbeladenen Zustand (bei 2.500 Zyklen) und b) unbeladenen Referenzzustand (bei 4.000 Zyklen).

4.2.2 Martensitischer Edelstahl

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse des martensitischen Edelstahls X3 hinsichtlich seines Ermüdungsrisswachstumsverhaltens dargestellt. Die Proben wurden mittels der zuvor beschriebenen servohydraulischen Universalprüfmaschine ermüdet und zeigten eine natürliche Rissinitiation im Kerbgrund. Das Risswachstum wurde mittels Fernfeldmikroskop beobachtet und aufgenommen.

Die Abbildung 56 zeigt die Risswachstumskurven in Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen und stellt die Risslänge a in μm über die Zyklenzahl N dar. Alle Versuche wurden kraft geregelt mit einer Spannungsamplitude von $\Delta\sigma_a = 665 \text{ MPa}$ durchgeführt. Um den Einfluss eines frequenzabhängigen Wasserstoffeffektes charakterisieren zu können, wurden Referenzproben und mit Wasserstoff beladene Proben mit einer Versuchsfrequenz von 1 Hz und 0,1 Hz an Laborluft ermüdet. Referenzproben wurden auch in Vakuum ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) mit einer Versuchsfrequenz von 1 Hz untersucht. Im Vakuum spielt die Versuchsfrequenz eine untergeordnete Rolle, da hier keine diffusions-gesteuerten Prozesse wie die Belegung von Gleitbändern mit Atmosphärenbestandteilen stattfinden. Ansonsten können hohe Frequenzen im Vakuum zu einer starken Erhitzung der Probe führen, da keine Wärme durch Konvektion abgeführt werden kann und so der Einfluss einer möglichen Probenerwärmung zu berücksichtigen wäre.

Werden die Risswachstumskurven der Referenzproben in Vakuum und an Laborluft ungeachtet der Versuchsfrequenz verglichen, so wird der Einfluss der Laborluftatmosphäre deutlich. Risse initiieren in Vakuum später als an Laborluft und stagnieren über einen weiten Zyklenbereich. Risse an Laborluft wachsen deutlich schneller als Risse in Vakuum. Risse in Vakuum erreichen erst ca. 50.000 Zyklen später vergleichbare Risslängen wie an Laborluft.

Werden die mit Wasserstoff beladenen Proben zum Vergleich hinzugezogen, so fällt zunächst die frühere Rissinitiation im Vergleich zu den Referenzproben auf. Die Steigung der Risswachstumskurven der vorbeladenen Proben ist ebenfalls über dem gesamten Risswachstum signifikant steiler als bei entsprechenden Referenzproben. So

zeigen vorbeladene Proben vergleichbare Risslängen nach der Hälfte der Lastspielzahl vergleichbarer Referenzproben an Laborluft.

Wird die Frequenz als Einflussparameter betrachtet, so können bei beiden Luft-Versuchsreihen keine signifikanten Unterschiede zwischen einer Versuchsfrequenz von 0,1 Hz und 1 Hz beobachtet werden. Damit kann kein Zusammenhang zwischen einer geringen Frequenz und einer gesteigerten Risswachstumsgeschwindigkeit festgestellt werden.

Während der zyklischen Belastung initiieren pro Probe mehrere kurze Risse, wobei im folgenden Risswachstumsdiagramm nur die erstinitiierten Risse berücksichtigt wurden. Unabhängig von einer Wasserstoffbeladung wurde im Versuchsverlauf bei höheren Lastspielen bei fast allen getesteten Proben eine Koaleszenz benachbarter, kurzer Risse beobachtet. Im vorliegenden Risswachstumsdiagramm sind auch diese Risse nicht aufgeführt, da diese sprunghaften Längenänderungen schlecht mit dem durchgängigen Wachstum einzelner Risse verglichen werden können.

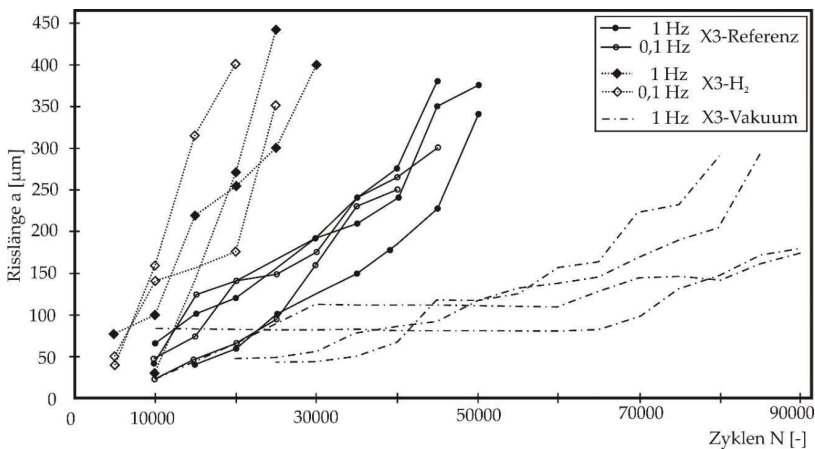


Abbildung 56: Risswachstumskurven des X3, unbeladen als Referenz in Vakuum (punktgestrichelt) und Laborluft (durchgezogene Linien mit Markierung) sowie vorbeladen an Laborluft (gepunktet mit Markierung), $\Delta\sigma_a=665$ MPa.

Neben dem Vergleich verschiedener Umgebungsatmosphären wurde der X3 ebenfalls hinsichtlich des Einflusses verschiedener Methoden zur Wasserstoffvorbeladung untersucht. Hierzu wurde derselbe Wasserstoffgehalt, der durch eine Vorbeladung aus der Gasphase resultierte, mit einer elektrochemischen Vorbeladung eingestellt und die Ermüdungseigenschaften beider Zustände verglichen. Die Wasserstoffgehalte aus der elektrochemischen Beladung betrugen 5 wppm und 3 wppm, welche durch unterschiedlich lange Beladungszeiten erreicht wurden. Die Abbildung 57 zeigt das Ausgasverhalten repräsentativer Proben der beiden unterschiedlichen Beladungsmethoden beim Aufschmelzen. Der Wasserstoffgehalt wird dabei, bezogen auf das jeweilige Probengewicht, als integraler Wert unter den Kurven berechnet und als Gesamtwasserstoffgehalt (wppm) ausgegeben. Trotz der unterschiedlichen Kurvenverläufe liegt der Gesamtwasserstoffgehalt der beiden unterschiedlich beladenen Proben bei jeweils ca. 5 wppm. Hierbei lässt sich bei der gasbeladenen Probe im Vergleich zu den elektrochemisch beladenen Proben ein deutlicher Peak im Bereich des diffusiblen Wasserstoffs, also zu Beginn des Aufheizens, erkennen.

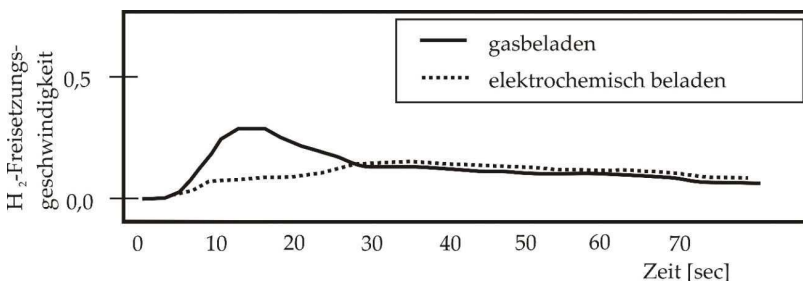


Abbildung 57: H₂-Gehalt von gasbeladener (schwarz) und elektrochemisch beladener (gepunktet) Wasserstoffproben, ermittelt mittels LECO Wasserstoffanalysator.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zum Vergleich der unterschiedlichen Beladungsmethoden und -zustände sind in Abbildung 60 dargestellt, wobei Risswachstumskurven von Referenzproben (Laborluft) aus vorangegangenen Versuchen zum Vergleich eingebunden sind. Die Rissinitiiierungen können innerhalb einer gewissen

Streuung als ähnlich betrachtet werden, wobei die Proben mit einem höheren, elektrochemisch erreichten Wasserstoffgehalt tendenziell früher Risse bilden.

Werden die Risswachstumsraten der elektrochemisch unterschiedlich stark beladenen Proben (5 wppm und 3 wppm) untereinander verglichen, so fällt auf, dass Risse in den Proben mit höheren Wasserstoffgehalt schneller wachsen. Trotz des gleich hohen Gesamtwasserstoffgehaltes von 5 wppm liegen die Kurven der gasbeladenen Proben zwischen denen der elektrochemisch beladenen Proben. Die beladenen Proben weisen bei den EBSD-Aufnahmen ein transkristallines Wachstum auf, wohingegen die unbeladene Probe ein interkristallines Risswachstum zeigt (siehe Abbildung 59). Weiterhin sei anzumerken, dass das Risswachstum im X3, unabhängig von seinem Beladungszustand, durch Koaleszenz geprägt ist. Dies lässt sich in Abbildung 59 durch die Markierung vieler Rissstartorte zeigen.

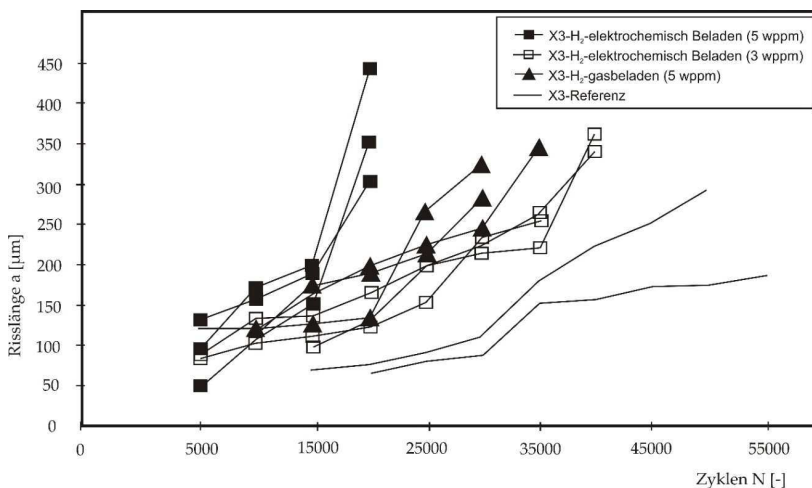


Abbildung 58: X3-Risswachstumskurven, gemessen an unterschiedlich vorbeladenen Proben (mit Markierung) und Referenzproben (ohne Markierung), $\Delta\sigma_a=665$ MPa.

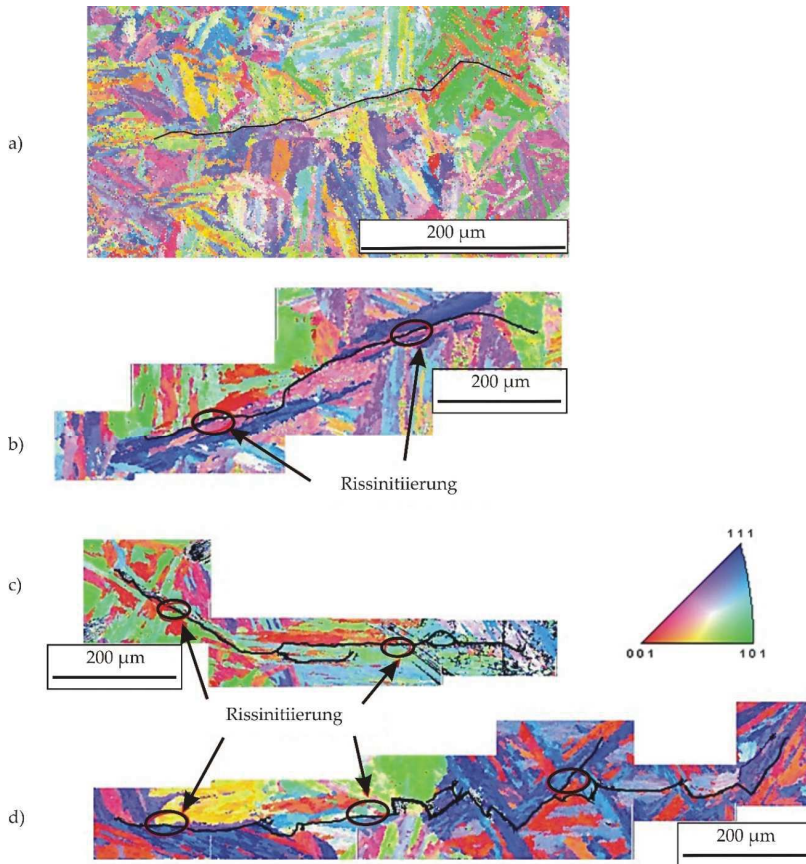


Abbildung 59: Exemplarische EBSD-Scans der Rissverläufe sowie detektierte Rissinitiierungsorte des X3 von a) unbelasteter Referenzprobe in Vakuum, b) unbelasteter Referenzprobe an Laborluft, c) gasbelasteter Probe und d) elektrochemisch belasteter Probe

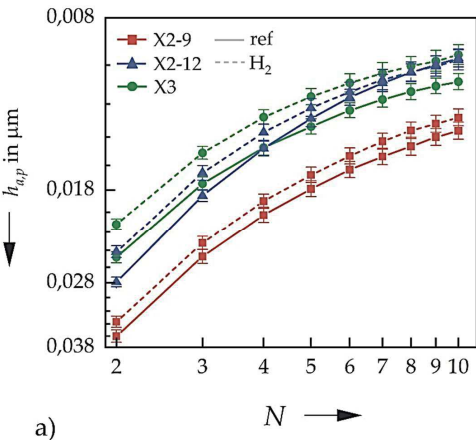
4.3 Zyklische Indentierungsversuche

Um die lokal vor der Riss Spitze wirkenden Wasserstoffmechanismen zu charakterisieren wurde mit dem Verfahren der zyklischen Indentierungsversuche mittels Vickers- (micro) und Berkovich Indenter (nano) die lokale plastische Verformbarkeit in Abhängigkeit von einer Wasserstoffvorbeladung untersucht. Alle drei Werkstoffe wurden jeweils an Laborluft unbeladen als Referenz und vorbeladen untersucht, die Prüfkraft betrug dabei 1 N für den Vickers-Indenter-Versuch und 5 mN für den Berkovich-Indenter-Versuch.

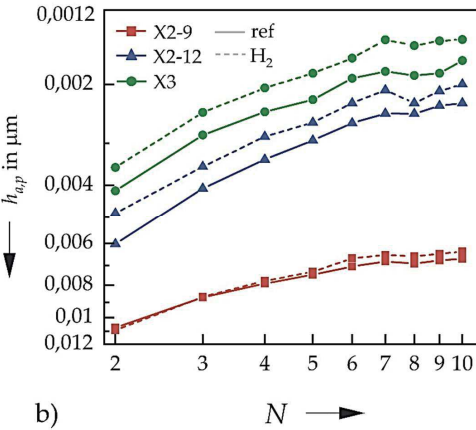
Die Abbildung 60 a stellt die so ermittelten $h_{a,p}$ -N Kurven dar, welche signifikante Unterschiede in der Materialantwort aufzeigen. Im Vergleich zu den Referenzproben weisen die mit Wasserstoff vorbeladenen Proben niedrigere $h_{a,p}$ -Werte und damit eine geringere plastische Verformung auf. Im Vergleich der verschiedenen Materialien weisen die X2-12 Proben deutlich kleinere $h_{a,p}$ -Werte auf als die X2-9 Proben, sowohl im Referenz als auch im vorbeladenen Zustand.

In Abbildung 60 b sind die Ergebnisse der Berkovich-Indenter Versuchsreihe dargestellt, welche zur Vergleichbarkeit nach gleichem Schema wie mit dem Vickers-Indenter durchgeführt wurden. Die so generierten $h_{a,p}$ -N-Kurven zeigen eine höhere Plastizität des X2-9 im Vergleich zu den anderen Werkstoffen und jeweils niedrigere $h_{a,p}$ -Werte der vorbeladenen Proben im Vergleich zu den jeweiligen Referenzproben. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit 1 N zeigt der X2-9 jedoch zwischen 2 und 5 Eindringzyklen nahezu identisch verlaufende $h_{a,p}$ -N-Kurven für beide Beladungszustände. Bei der geringeren Eindringkraft ist eine deutlich höhere Streuung der $h_{a,p}$ -N-Werte zu erkennen, was mit einem höheren Einfluss mikrostruktureller Inhomogenitäten erklärt werden kann. Dies erschwert eine zuverlässige Bestimmung des zyklischen Verfestigungsexponenten CHT_{eII} . Folglich wurde e_{II} nur durch die zyklischen Eindringversuche mit dem Vickers-Indenter und einer Kraft von 1 N bestimmt. In Abbildung 61 sind die Ergebnisse von $|e_{II}|$ und HM aus den 1 N Versuchen für die verschiedene Varianten dargestellt. Trotz der signifikanten Unterschiede in der Austenitstabilität und der chemischen Zusammensetzung der beiden Edelmärte zeigen X2-9 und X2-12 vergleichbare Werte von HM und e_{II} . Die Mikrohärte wurde in beiden Methoden als nahezu identisch bestimmt. Die gemessene Härte der vorbeladenen Proben wird durch den zuvor eingebrachten

Wasserstoff erhöht, was mit den Ergebnissen der $h_{a,p}$ -N-Kurven korreliert. Darüber hinaus ist ein vermindertes Verfestigungspotential der vorbelasteten Proben zu beobachten, welches bei dem X2-12 am stärksten ausgeprägt ist.



a)



b)

Abbildung 60: $h_{a,p}$ -N-Kurven von Referenzproben sowie vorbelasteten Proben des X2-9 und X2-12 mit a) 1 N und einem Vickers-Indenter sowie b) 5 mN und einem Berkovich-Indenter.

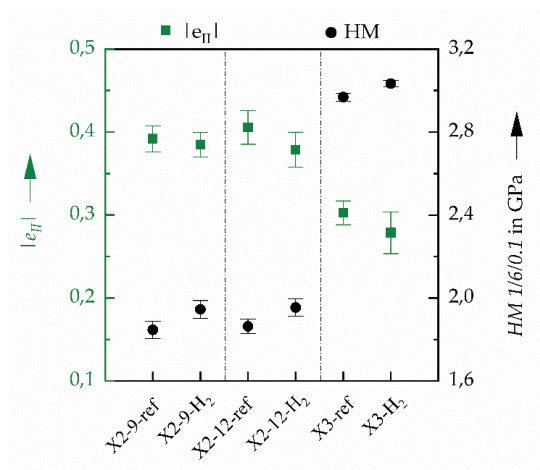


Abbildung 61: Vergleich der Martenshärte HM und des zyklischen Härteexponenten CHT $|e_{II}|$ von Referenzproben sowie vorbelasteten Proben, bestimmt mit 1 N und dem PhyBaL_{CHT}-Verfahren.

Die zyklischen Indentierungsversuche mit vorbelasteten Proben sowie unbeladene Referenzproben des X2-9 und X2-12 konnten mittels Berkovich-Indenter wie zuvor beschrieben mit einer statischen Belastung von 100 μN und einer zyklischen Lastamplitude von 80 μN für 800.000 Zyklen durchgeführt werden. Die so aufgenommenen Messwerte wurden als Auslenkungsamplitude über die Zyklen N ausgewertet und sind in Abbildung 62 dargestellt. Im Vergleich zu den jeweiligen Referenzproben zeigen beide vorbelasteten Proben eine höhere Verschiebungsamplitude, die durch eine höhere plastische Verformung verursacht wird. Die plastische Verschiebung ist bei X2-9-Varianten deutlich stärker ausgeprägt als bei den X2-12 Proben. Zu erkennen sind ebenfalls die registrierte Events (grün markiert, Auswertung siehe Kapitel 3.3.2), die wiederum in Abbildung 63 dargestellt sind. Diese Auswertung zeigt, dass in mit Wasserstoff vorbelasteten Proben mehr Events, also das Loslaufen von

Versetzungen, registriert wurden als bei entsprechenden Referenzproben.

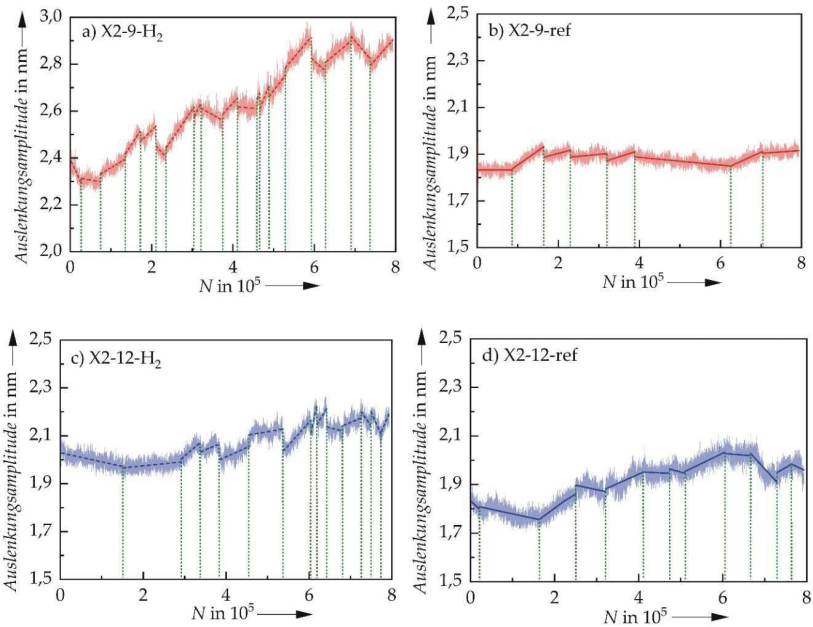


Abbildung 62: Auslenkungsamplitude-N-Kurven mit Markierung der registrierten Events der vorbeladenen Proben a) X2-9-H₂ und c) X2-12-H₂, sowie der unbeladenen Referenzproben b) X2-9-ref und d) X2-12-ref.

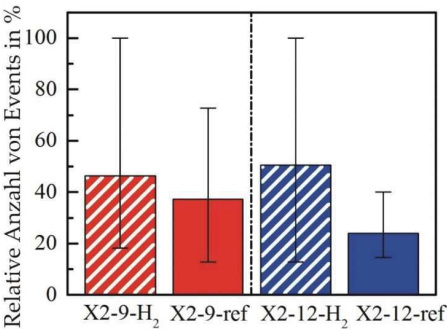


Abbildung 63: Anzahl der registrierten Events für die vorbeladenen Proben X2-9-H₂ und X2-12-H₂, sowie der unbeladenen Referenzproben X2-9-ref und X2-12-ref.

4.4 TEM-Untersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen dargestellt, wobei der Fokus auf der Charakterisierung der unterschiedlich ausgeprägten Versetzungsanordnungen liegt, um Rückschlüsse auf eine wasserstoffinduzierte Änderung des Risswachstums zu ziehen. Da sowohl der X2-9 als auch X2-12 zu verformungsinduzierter Martensitbildung neigen, wurden die vorhandenen X3-Proben ebenfalls im TEM untersucht, um eine rein martensitische Struktur als Referenz zu charakterisieren.

Es wurden TEM-Proben sowohl auf konventionelle Weise als auch durch FIB-Präparation aus bereits getesteten Ermüdungsproben hergestellt. Da zwar keine Textur in der Mikrostruktur vorliegt, sich entsprechende Versetzungsanordnungen aber abhängig von ihrer Lage in der Probe zeigen, wurden, um in verschiedene Entnahmerichtungen unterscheiden zu können, konventionelle TEM-Proben untersucht. Die Probenentnahme in verschiedenen Ebenen wurde in Kapitel 3.2.3 erläutert. Konventionell hergestellte TEM-Proben wurden ausschließlich für den X2-12 charakterisiert, da im Falle des X2-9 keine entsprechend großvolumigen Proben zur Untersuchung in der servohydraulischen Prüfmaschine zur Verfügung standen. FIB-Proben wurden aus bereits ermüdeten *in-situ*-Proben gezielt an Rissspitzen entnommen.

4.4.1 Austenitische Edelstähle

4.4.1.1 Charakterisierung des Ausgangszustandes

Um den Lieferzustand zu charakterisieren, wurden TEM-Proben durch Schleifen und elektrochemischem Dünnen hergestellt. Da im Lieferzustand des Werkstoffs keine Textur vorliegt, wurde nicht in verschiedene Entnahmerichtungen unterschieden. Unterschieden werden im Folgenden vorbeladene Proben sowie unbeladene Referenzproben (X2-9 und X2-12), welche in unbelasteten Zustand gegenübergestellt werden.

Unbeladene Proben im Ausgangszustand

In den repräsentativen TEM-Aufnahmen des unbeladenen, unbelasteten X2-12 (Abbildung 64) ist keine Versetzungsanordnung zu erkennen. Die gezeigten Versetzungen sind regellos angeordnet. Neben einfachen Versetzungen sind ebenfalls vereinzelt Stapelfehler zu erkennen (Abbildung 64 c).

Im Vergleich dazu zeigen die exemplarischen TEM-Aufnahmen des X2-9 (Abbildung 65) ein charakteristisches Auftreten von planaren Defekten in ansonsten versetzungsarmen Bereichen (Abbildung 65 a und b). Auffallend ist, dass sich bereits im unbelasteten Zustand durch Materialherstellung und Probenpräparation kreuzende Gleitbänder entwickelt haben, die in Ihrem Kreuzungspunkt einen α' -Martensitkeim gebildet haben (Abbildung 65 c).

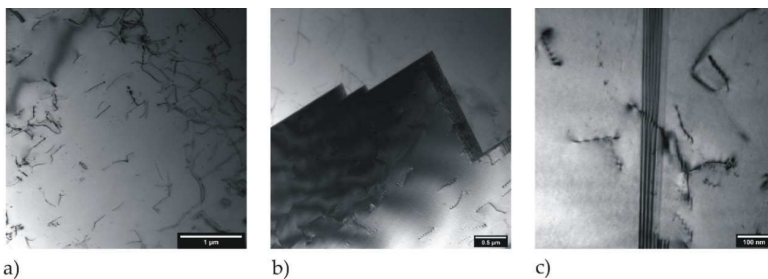


Abbildung 64: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz im Lieferzustand (0 Zyklen): a) regellos angeordnete Versetzungen, b) Versetzungen an Korngrenze und c) Stapelfehler mit Versetzungen.

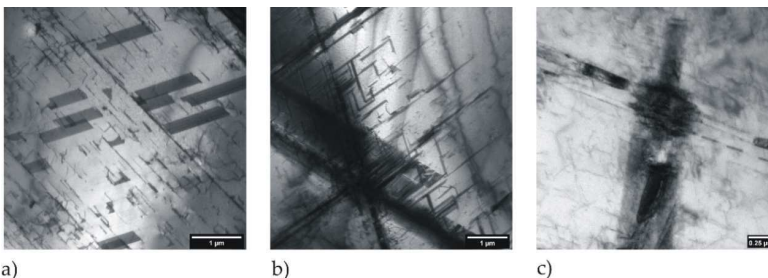


Abbildung 65: TEM-Aufnahmen des X2-9-Referenz im Lieferzustand (0 Zyklen): a) und b) Stapelfehler und umliegend versetzungsarme Bereiche und c) sich kreuzende Gleitbänder mit Keimstelle des α' -Martensits.

Vorbeladene Proben im Ausgangszustand

Auch die TEM-Aufnahmen des unbelasteten aber vorbeladenen X2-12 (Abbildung 66) zeigen keine Versetzungsanordnung. Vereinzelt finden sich Stapelfehler (Abbildung 66 b), ähnlich derer in den unbelasteten Proben im Ausgangszustand. Es werden sowohl Bereiche sichtbar, in denen die Versetzungen regellos angeordnet sind, als auch Bereiche, die im Vergleich zu unbelasteten Referenzproben Aufstauungen von Versetzungen vor Korngrenzen (Abbildung 66 c, pile-ups) zeigen. Vergleichend hierzu sind Aufnahmen des X2-9 der Abbildung 67 zu entnehmen. Das Auftreten von angestauten Versetzungen entlang von Gleitebenen ist häufig zu beobachten, während diese pile-ups von versetzungsarmen Bereichen umgeben sind. Ähnlich der unbelasteten Proben im Ausgangszustand sind auch hier zahlreiche planare Defekte (Abbildung 67 b) sowie Partialversetzungen in Gleitebenen sichtbar (Abbildung 67 c).

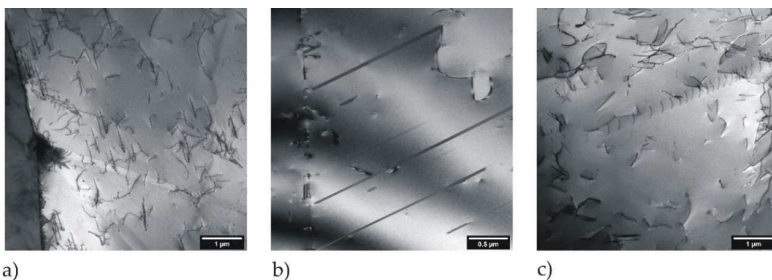


Abbildung 66: TEM-Aufnahmen des unbelasteten, mit Wasserstoff vorbeladenen X2-12 (0 Zyklen): a) teilweise regellose Versetzungen, b) Stapelfehler und c) Versetzungsaufstau.

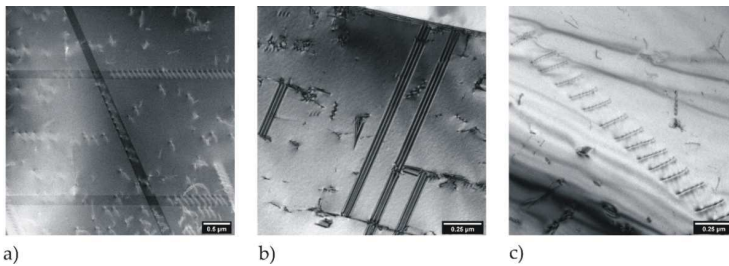


Abbildung 67: TEM-Aufnahmen des vorbelasteten X2-9 im Lieferzustand (0 Zyklen): a) sich kreuzende Gleitbänder, b) Stapelfehler und umliegend versetzungsarme Bereiche und c) Partialversetzungen in Gleitebene.

4.4.1.2 Charakterisierung global entnommener TEM-Proben

Konventionell hergestellte TEM-Proben wurden aus bereits mit der servohydraulischen Prüfmaschine in hier nicht weiter dargestellten Vorversuchen ermüdeten Proben des X2-12 gewonnen. Im Folgenden wird zwischen vorbelasteten Proben und unbelasteten Referenzproben unterschieden. Für die jeweiligen Zustände werden die Mikrostrukturen der senkrecht und parallel entnommenen TEM-Proben vergleichend dargestellt.

Unbeladene, ermüdete Referenzproben

Die Abbildung 68 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen von senkrecht zur Belastungsrichtung entnommenen TEM-Proben des X2-12. Im Vergleich zum unverformten Lieferzustand ist eine sehr hohe Versetzungsdichte zu erkennen, wobei die vorhandenen Versetzungen nicht mehr regellos, sondern in unterschiedlichen Anordnungen vorzufinden sind. Die Versetzungen sammeln sich bevorzugt entlang von aktivierten Gleitbändern an (Abbildung 68 a), wobei eine beginnende Ausbildung von Zellstrukturen beobachtet wird (Abbildung 68 b). Das primäre Gleitsystem zeigt sich durch parallele und äquidistante Linienstrukturen, welche durch andere linienförmige Bereiche hoher Versetzungsdichte verbunden werden. Der Abstand der Gleitbänder wurde an 15 Messpunkten gemessen und beträgt $0,484 \mu\text{m}$. Zwischen Partialversetzungen finden

sich Stapelfehler (Abbildung 68 c). Die parallel zur Belastungsrichtung entnommenen TEM-Proben zeigen teils ähnliche, teils komplexere Versetzungsanordnungen als die senkrecht entnommenen, zuvor dargestellten TEM-Proben. Es sind bereits fertig ausgebildete Zellstrukturen (Abbildung 69 a) sowie Mikrozwillinge (Abbildung 69 b) zu erkennen. Letztere zeigen die charakteristischen, parallelen Zwillingsgrenzen. Die Abbildung 69 c zeigt Leiterstrukturen, welche die typischen Merkmale einzelner Sprossen mit einer sehr hohen Versetzungsdichte sowie eine umliegende Matrix mit ungeordneten Versetzungsbündeln aufweist, die für persistente Gleitbänder typisch sind.

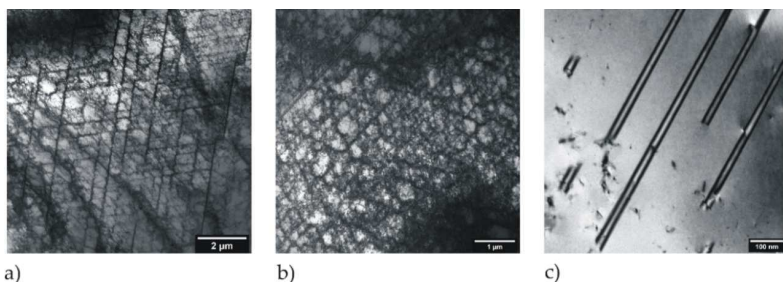


Abbildung 68: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a = 430$ MPa, 60.000 Zyklen), senkrecht zur Probenachse entnommen: a) primäres und sekundäres Gleitsystem, b) beginnende Ausbildung von Zellstrukturen, c) Stapelfehler.

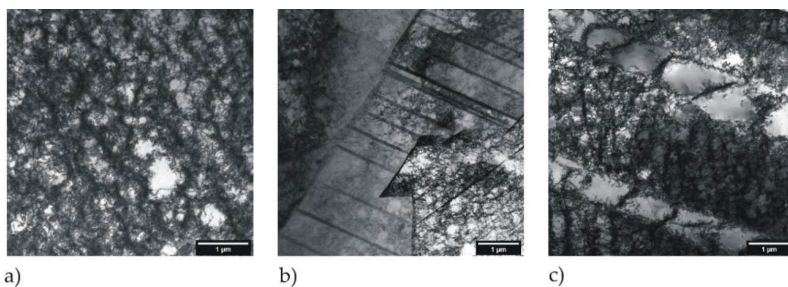


Abbildung 69: TEM-Aufnahmen des X2-12-Referenz aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a = 430$ MPa, 60.000 Zyklen), parallel entnommen: a) beginnende Ausbildung von Zellstrukturen, b) Mikrozwillinge, c) an persistente Gleitbänder erinnernde Leiterstrukturen.

Vorbeladene, ermüdete Proben

Die Versetzungsstrukturen der senkrecht entnommenen TEM-Proben aus vorbeladenen, bereits ermüdeten X2-12 Proben ähneln denen der zuvor charakterisierten unbeladenen Referenzproben (Abbildung 64), welche bei gleicher Spannungsamplitude ($\sigma_a = 365$ MPa) ermüdet wurden. Die Versetzungen ordnen sich auch hier in aktivierten Gleitsystemen an, welche durch die parallelen und äquidistanten Linienstrukturen geprägt sind. Der Abstand der Gleitbänder wurde auch hier an 15 Messpunkten gemessen und beträgt $0,82 \mu\text{m}$. Neben den zuvor genannten Strukturen finden sich in den hier untersuchten Proben ebenfalls Subkorn Grenzen (Abbildung 70 c), die sich aus Versetzungen formiert haben.

Die parallel zur Belastungsrichtung entnommenen TEM-Aufnahmen des vorbeladenen, ermüdeten X2-12 sind der Abbildung 71 zu entnehmen. Insgesamt ist die Versetzungsdichte im Vergleich zu entsprechenden Referenzproben niedriger. Die Proben zeigen in großem Maße Leiterstrukturen (persistente Gleitbänder), wobei innerhalb der Sprossen (dunkle Bereiche) eine sehr hohe Versetzungsdichte herrscht. Zwischen den Sprossen finden sich versetzungsarme Bereiche. Neben den ausgebildeten Leiterstrukturen finden sich sowohl Bereiche in denen sich Versetzungen an den primären Gleitsystemen sammeln, als auch Bereiche in denen eine Vorstufe zur Zellbildung zu erkennen ist, welche als *tangles* bekannt ist (Abbildung 71 c).

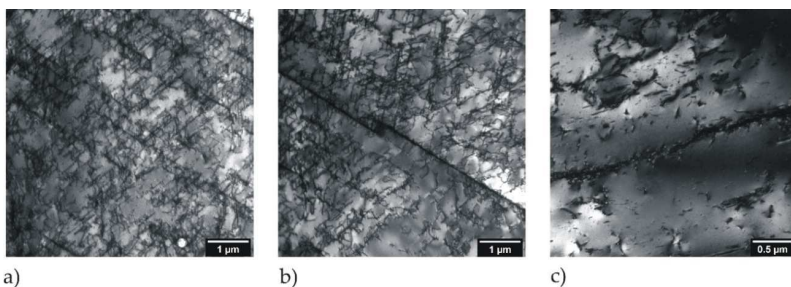


Abbildung 70: TEM-Aufnahmen des vorbeladenen X2-12 aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a 430$ MPa, 50.000 Zyklen), senkrecht entnommen: a) und b) primäre und sekundäre Gleitsysteme und c) Versetzungsanordnung zu Subkorn Grenzen.

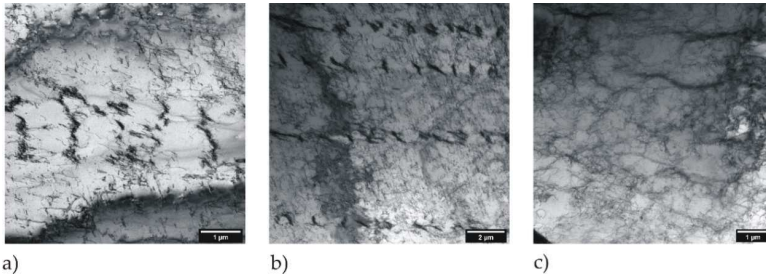


Abbildung 71: TEM-Aufnahmen des X2-12-H2 aus getesteten Ermüdungsproben ($\Delta\sigma_a$ 430 MPa, 50.000 Zyklen), parallel entnommen: a) und b) Wandstrukturen und c) beginnende Zellbildung (*tangles*).

4.4.1.3 Charakterisierung mittels FIB präparierter TEM-Proben

Um die sich während der Ermüdung ausbildenden Versetzungsanordnungen direkt vor der Risspitze charakterisieren zu können, wurden mittels FIB entsprechende Lamellen senkrecht zur Belastungsrichtung entnommen. In diesem Kapitel werden ermüdete Proben des X2-9 und X2-12 in sowohl vorbeladenen Zustand als auch unbeladenen Referenzzustand unterschieden.

Ermüdete Referenzproben

Repräsentative Ergebnisse der Untersuchungen an einer ermüdeten Referenzprobe sind in Abbildung 72 dargestellt. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, findet sich auch in der Tiefe der Probe ein sehr geradliniger Rissverlauf. Auf der gesamten Lamelle lassen sich Zellstrukturen finden, wobei die Zellgröße zur Risspitze hin abnimmt. Die Größe der ausgebildeten Zellen wurde innerhalb der ersten 2 µm um die Risspitze und in einem Abstand von 5 µm bestimmt, wobei jeweils 20 (2 µm) und 16 (5 µm) Zellen ausgemessen wurden. Die durchschnittliche Zellgröße nimmt von 0,58 µm zur Risspitze hin auf 0,213 µm ab.

Die für die ermüdeten X2-9 Referenzproben repräsentative TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 73 dargestellt. Sehr charakteristisch für diesen Werkstoff sind die nadelförmigen Strukturen (Länge zwischen 200 nm und 2 µm), die im Vergleich zur

umliegenden Matrix deutliche Beugungskontraste aufweist. Die Abbildung 73 c zeigt in direkter Umgebung zu einer nadelförmigen Struktur kleine Versetzungsanhäufungen. Die Abbildung 73 b zeigt eine Zwillingskorngrenze, welche die Aufnahme in zwei Bereiche unterteilt, die wiederum spiegelverkehrt die gleichen Strukturen zeigt. Die Strukturen weisen, gemessen an der eingebrachten Verformung, im Vergleich zur umliegenden Matrix eine hohe Versetzungsdichte auf.

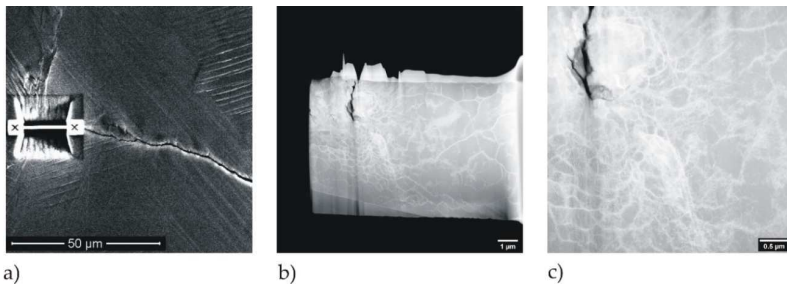


Abbildung 72: FIB-Lamelle einer X2-12-Referenzprobe ($\Delta\sigma_a$ 365 MPa, 46.000 Zyklen): a) Entnahmeposition an der Rissspitze, senkrecht zur Belastungsrichtung, b) Lamellenübersicht (STEM) und c) Versetzungsanordnung um Rissspitze (STEM).

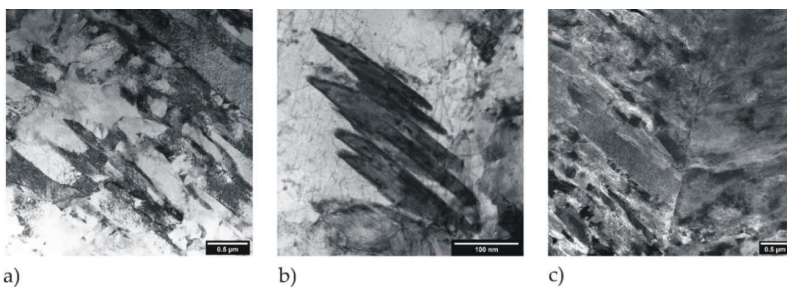


Abbildung 73: FIB-Lamelle einer X2-9-Referenzprobe ($\Delta\sigma_a$ 460 MPa, 70.000 Zyklen): a) und b) nadelförmige Struktur und c) Zwillingskorngrenze.

Ermüdete, vorbeladene Proben

Die repräsentative Charakterisierung einer ermüdeten, vorbeladenen TEM-Probe des X2-12 ist in Abbildung 74 abgebildet. Sehr deutlich zu erkennen ist der in der Tiefe zerklüftete

Rissverlauf (Abbildung 74 b und c), wie er in Kapitel 4.1.1 bereits auf der Probenoberfläche vorgefunden wurde. Wie in den zuvor dargestellten Referenzproben kommt es auch in den vorbeladenen Proben durch Ermüdung zur Bildung von Zellstrukturen (Abbildung 74 c und d). Auch hier wurden die Zellgrößen im Abstand von $2\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $5\text{ }\mu\text{m}$ vor der Rissspitze ausgemessen. Die Zellgröße folgt ebenfalls einem Spannungsgradienten und nimmt zur Rissspitze hin ab (von $1,14\text{ }\mu\text{m}$ zu $0,49\text{ }\mu\text{m}$). Im Vergleich zu den Referenzproben sind im gleichen Abstand von der Rissspitze (ca. $7\text{ }\mu\text{m}$) keine Zellstrukturen zu beobachten. Die untersuchten Zellstrukturen zeigen direkt an der Rissspitze im Vergleich zu Bereichen in $5\text{ }\mu\text{m}$ Abstand zur Rissspitze unterschiedliche kristallographische Orientierungen, an denen der Riss in der Tiefe entlang wächst. Durch Verkippen der gesamten Probe im TEM konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Zellwänden teilweise bereits um Subkorngrenzen handelt (Abbildung 74 e und f).

Die Effekte in den ermüdeten, mit Wasserstoff vorbeladenen X2-9 Proben fallen im Vergleich zu entsprechenden Referenzproben gering aus. Die zuvor gefundenen nadelförmigen Strukturen des gebildeten α' -Martensits finden sich auch in den vorbeladenen Ermüdungsproben (Abbildung 75). Diese Strukturen bilden sich entlang einer Vorzugsrichtung parallel zueinander aus. Es lassen sich vereinzelt Zellstrukturen finden, die in ihre Zonenachse gekippt, deutliche Beugungsunterschiede zu den unverformten, umliegenden Bereichen zeigen (Abbildung 75 b). Klar definierte Abgrenzungen sind zwischen den unterschiedlichen Orientierungen erkennbar, wobei die helleren Bereiche teilweise durch Versetzungsanordnungen charakterisiert sind, die sich bevorzugt an den Zellgrenzen aufstauen.

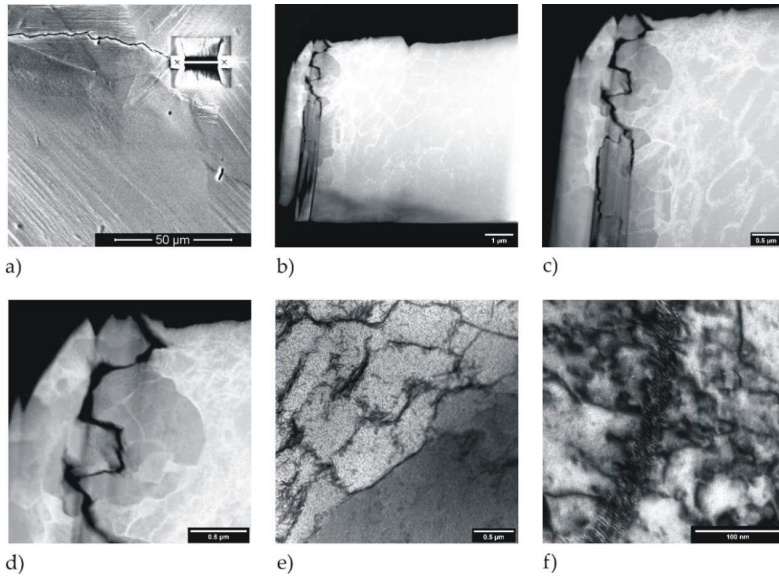


Abbildung 74: FIB-Lamelle einer vorbelasteten X2-12 Probe ($\Delta\sigma_a$ 365 MPa, 46.000 Zyklen):
 a) Entnahmeposition an Risspitze, senkrecht zur Belastungsrichtung, b) Lamellenübersicht (STEM), c) und d) Versetzungsanordnung um die Risspitze (STEM), e) und f) Subkorngrenzen.

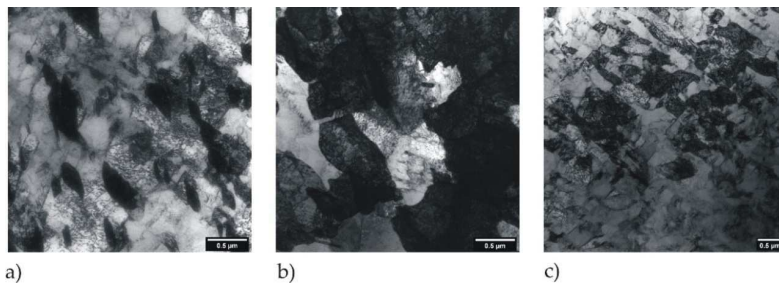


Abbildung 75: FIB-Lamelle einer vorbelasteten X2-9 Probe: a) und b) umgeklappte Bereiche und c) nadelförmige Martensitbereiche.

4.4.1.4 Martensitischer Edelstahl

Die Mikrostruktur des martensitischen Edelstahls X3 wurde in seinem unbelasteten, unverformten Ausgangszustand charakterisiert und zeigt eine nadelförmige, in sich parallele Gefügestruktur, die sich innerhalb der ehemals austenitischen Korngrenzen (Abbildung 76) ausbildet. Innerhalb der Nadeln kommt es durch eine hohe innere Spannung zu unterschiedlichen Beugungskontrasten (Abbildung 76 a). Ebenfalls zu erkennen ist eine sehr hohe Versetzungsdichte, welche sich innerhalb der langgestreckten Körner zu keiner bestimmten Struktur ausbildet (Abbildung 76 b). Die Abbildung 76 c zeigt eine Zwillingsgrenze, die vermutlich bereits im Austenit entstanden ist.

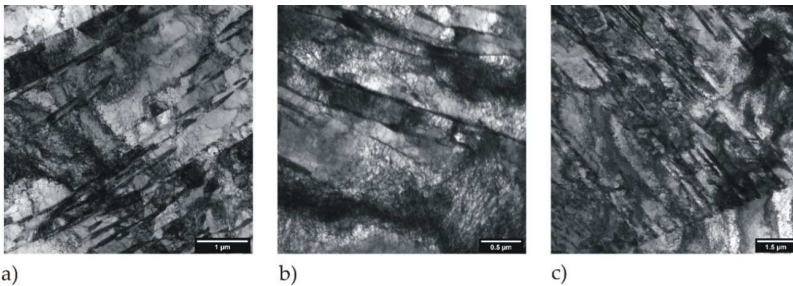


Abbildung 76: Exemplarische TEM-Aufnahmen einer X3-Referenzprobe im unverformten Zustand, a) nadelförmige Mikrostruktur, b) hohe Versetzungsdichte ohne ausgeprägte Versetzungszellstruktur und c) Zwillingsgrenze.

5 Diskussion

Dieses Kapitel fasst die wesentlichen experimentellen Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammen und diskutiert diese im Literaturkontext. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Charakterisierung wasserstoffinduzierter Mechanismen während der verschiedenen Ermüdungsstadien. Zunächst wird in Kapitel 5.1 das Rissinitiierungsverhalten aller hier untersuchter Werkstoffe diskutiert, danach wird in Kapitel 5.2 auf die Ermüdungsrissausbreitung und das Verhalten bei zyklischen Eindringversuchen betrachtet.

5.1 Rissinitiiierung

5.1.1 Austenitische Edelmähle

Im Rahmen der hier durchgeföhrtten Ermüdungsversuche wurde beobachtet, dass eine Rissinitiiierung durch eine Wasserstoffbeladung sehr selten in Gleitbändern, jedoch sehr oft an Korngrenzen bzw. Korngrenztripelpunkten stattfindet. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass im Vergleich zu Rissen in unbeladenen Referenzproben Risse in vorbeladenen Proben bei deutlich geringeren Lastspielzahlen initiieren. Wird das Initiieren an „normalen“ Korngrenzen im beladenen sowie unbeladenen Zustand als gleichhäufig angenommen, so fällt auf, dass die jeweils restlichen Rissinitiiierungsorte voneinander abweichen. So wurde in unbeladenen Referenzproben keine Rissinitiiierung an Korngrenztripelpunkten bzw. in beladenen Proben in Gleitbändern beobachtet, obwohl alle Proben aus der gleichen Materialcharge präpariert wurden und somit gleiche Grundvoraussetzungen für beide Beladungszustände herrschten.

Die Rissinitiiierung an Korngrenztripelpunkten wird in der Literatur an verschiedenen Werkstoffen beobachtet, wobei nicht immer zwischen verschiedenen Wasserstoffzuständen unterschieden wird. Die verschiedenen Erklärungsansätze für die Rissinitiiierung an Korngrenztripelpunkten lassen sich in Gruppen zusammenfassen und werden im Folgenden gegenübergestellt.

Erhöhte Spannungskonzentration durch die Korngrenzengeometrie und durch den Versetzungsaufstau aus mehreren Richtungen:

Durch Zugversuche an einem 304 Edelstahl fand Michler und Bruder [219] heraus, dass die Rissinitiierungsorte durch eine Wasserstoffvorbelastung von 0,3 at.-% immer auf Orte mit lokalen Dehnungsinkompatibilitäten, wie z.B. an Korngrenzentrifelpunkten, beschränkt werden. Sie erklären dies mit der Aufstauung von Versetzungen an den Korngrenzen, was zu hohen Dehnungen führt, welche durch die geometrisch notwendigen Versetzungen, erzeugt durch die $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Transformation, verstärkt werden können.

Koyama et al. [220] untersuchte einen austenitischen Stahl (Fe-Mn-Al-C) in Zusammenhang mit einer Wasserstoffbelastung und fand ebenfalls heraus, dass Wasserstoff zu einem Aufreißen von Korngrenzentrifelpunkten führt. Er schlussfolgert, dass wasserstoffinduzierte Risse sich zunächst an Korngrenzentrifelpunkten bilden, während die Gleitlokalisierung, die auf diese Korngrenzen wirkt, die Rissausbreitung fördert. Andere Arbeiten von Koyama et al. [183, 221] zeigen, dass intergranulares Risswachstum und Rissinitiierung an Zwillingskorngrenzen durch Wasserstoff begünstigt werden.

Ohne den Einfluss von Wasserstoff zu betrachten, charakterisierte Kobayashi et al. [222] polykristallines Molybdän mittels Mikroindentierungsversuchen und schlussfolgert, dass die Spannungskonzentration von der Menge an „abgetrennten“ Atomen abhängt, die durch die Korngrenzenstruktur gesteuert wird. Infolgedessen kommt es zu einer höheren Spannungskonzentration, die zu einer Risskeimbildung an Korngrenzentrifelpunkten führt.

Im Folgenden wird auf Literatur eingegangen, die weitere Erklärungsansätze liefert, warum eine Rissinitiierung an Korngrenzentrifelpunkten durch Wasserstoff begünstigt wird.

Leerstellen- und Porenbildung an Korngrenzen:

Die Bildung von Leerstellen und Poren an Korngrenzen und Korngrenzentrüppunkten wird in der Literatur sowohl experimentell als auch durch Simulationen behandelt [223 bis 225]. So zeigen Bringa et al. [224] mit molekulardynamischen Simulationen, dass die Bildung von Leerstellen und Poren einer gewissen Abfolge folgt. Damit startet sie mit niedriger Spannung bei großen Einschlüssen und geht bei zunehmender Spannung zu Korngrenzen und Korngrenzentrüppunkten über. Querin et al. [226] untersuchten durch Zugversuche an Aluminiumproben (AA6022-T43) die Bildung von Mikroporen. Sie zeigten, dass die unterschiedlichen Orientierungen der an den Korngrenzentrüppunkten grenzenden Körner den lokalen hydrostatischen Spannungszustand von Druck auf Zug ändern können, was zur Bildung von Mikroporen führen kann.

Jothi et al. [227] führten an der Nickelbasis-Superlegierung 718 Zugversuche mit einer langsamen Dehnrate durch und fand heraus, dass durch eine Wasserstoffvorbeladung die Rissinitiierung an Korngrenzentrüppunkten begünstigt wird. Dabei gehen sie davon aus, dass der intergranular eingeschlossene Wasserstoff die kohäsive Energie der Gitteratome nahe der Korngrenze herabsetzt und die Korngrenze somit schwächt. Diese Schwächung führt zur Ausdehnung und zum Zusammenschluss von Mikroporen. Fischer und Svoboda [228] zeigen, dass die Bildung eines Gasdrucks in einem Hohlraum zu einem Risswachstum und schließlich zu wasserstoffinduziertem Versagen führt. Jothis et al. [227] führen dazu aus, dass sich solche Mikroporen auf den Gleitlinien in der Nähe der Korngrenzentrüppunkte bilden können und so die Rissinitiierung begünstigen.

Rissinitiierung durch lokal erhöhte Wasserstoffkonzentration:

Eine im Vergleich zur umliegenden Gitterstruktur lokal erhöhte Wasserstoffkonzentration kann durch eine hohe Leerstellendichte hervorgerufen werden, die aus den geometrischen Gegebenheiten eines Korngrenzentrüppunktes (Kapitel 2.3.4) entsteht. Die Anwesenheit von Wasserstoff in austenitischen Edelstählen führt zu einem Absinken der Stapelfehlerenergie γ_{SF} (siehe Kapitel 2.3.6), wodurch leichter Martensit gebildet wird.

Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit an den Korngrenzentripelpunkten beobachtet, wie exemplarisch in Abbildung 77 dargestellt.

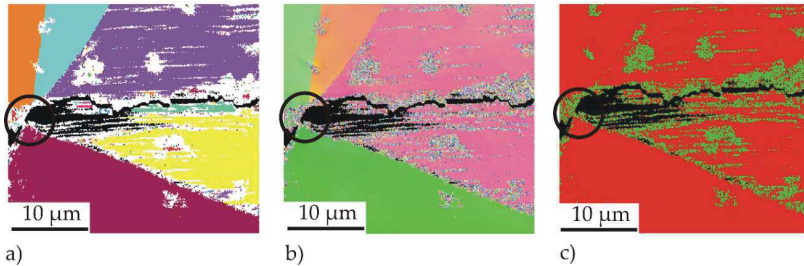


Abbildung 77: Exemplarische Darstellung eines Korngrenzentripelpunktes als Rissinitiationsort (Markierung) in den austenitischen Ermüdungsproben a) Korndarstellung, b) IPF-Kontrast und c) Phasenkontrast (rot: austenitische Phase, grün: martensitische Phase).

Die Arbeit von DiStefano et al. [229] könnte eine erhöhte Wasserstoffkonzentration an Korngrenzen erklären, da davon ausgegangen wird, dass die Diffusion des atomaren Wasserstoffs entlang von Korngrenzen beschleunigt wird.

Zhang et al. [230, 231] untersuchten eine wasserstoffinduzierte Rissinitiation an Korngrenzen zwischen der α' -Martensit- und der γ -Austenitphase. Sie erklären dies mit der unterschiedlich starken Wasserstoffdiffusion und -löslichkeit in der α' -Martensit- und der γ -Austenitphase, wodurch sich der Wasserstoff an Phasengrenze akkumuliert und hier schließlich zu einer Rissinitiation führt.

Diese Theorie unterstützen Maltickii et al. [232] in ihrer Arbeit an hochfesten Stählen, in der sie die Wasserstoffkonzentration an Korngrenzen mittels thermischer Desorptions-spektroskopie (TDS) untersuchen. Sie führen eine interkristalline Ermüdungs-rissinitiation auf das Einlagern von Wasserstoff unter Ermüdungsbelastung an den α'/γ -Phasengrenzen zurück.

Eigene Modellbildung:

Alle zuvor beschriebenen Ansätze erklären die Rissinitiiierung an Korngrenzentrifelpunkten mit einer lokalen Dekohäsion, welche jeweils durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen wird.

Daher wird im Folgenden eine eigene Modellvorstellung entwickelt, welche auf den zuvor beschriebenen Modellen nach Jothi et al. [227], Koyama et al. [220] und Maltickii et al. [232] aufbaut und die Rissinitiiierung an Korngrenzentrifelpunkten erklärt. Diese Modellvorstellung führt die wasserstoffinduzierte Dekohäsion von Korngrenzen auf die Folge verschiedener Stadien während der Ermüdung zurück und wird in der Abbildung 78 zusammenfassend dargestellt.

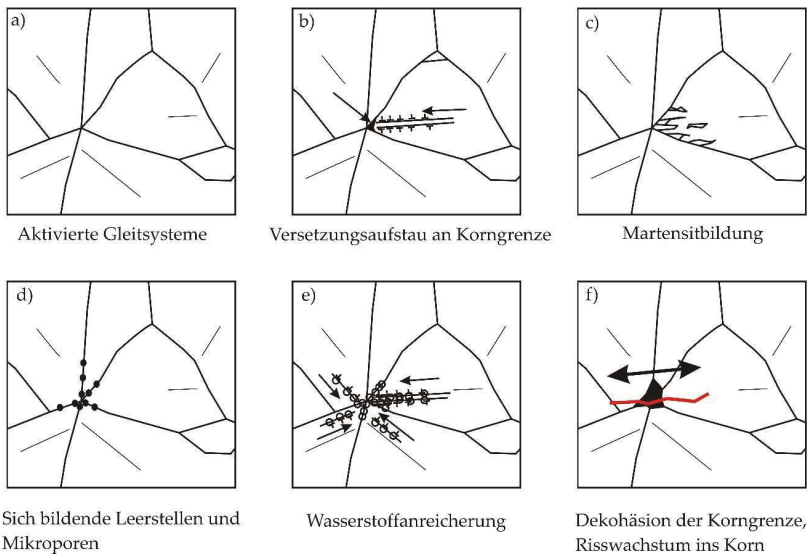


Abbildung 78: Modellhafte Ablaufdarstellung einer Rissinitiiierung an Korngrenzentrifelpunkten.

a) Sich ausbildende Gleitsysteme

Die Auswertung der um den Riss gebildeten Gleitbänder (siehe Abbildung 79 a) zeigte deutliche Unterschiede zwischen Referenz- und mit Wasserstoff beladenen Proben auf. Während die minimalen Höhen der Gleitbänder identisch sind, ragen diese bei mit Wasserstoff vorbeladenen Proben deutlich höher aus der Oberfläche heraus ($0,14\text{ }\mu\text{m}$ zu $0,08\text{ }\mu\text{m}$). Der durchschnittliche Abstand der Gleitbänder bei den vorbeladenen Proben betrug etwa $4,7\text{ }\mu\text{m}$, bei den Referenzproben jedoch nur $1,92\text{ }\mu\text{m}$. Auch die TEM-Charakterisierung (siehe Kapitel 4.4.1) bestätigt diese Beobachtung. Hier wurden die Gleitbandabstände ebenfalls vermessen, wobei die vorbeladenen Proben einen größeren Abstand aufwiesen als die entsprechenden Referenzproben ($0,82\text{ }\mu\text{m}$ zu $0,484\text{ }\mu\text{m}$). Eine durch Wasserstoff veränderte Gleitbandmorphologie konnten auch Aubert et al. [233] an AISI 316 Edelstahl nachweisen. An einem AISI 310 Edelstahl zeigte auch Robertson [148], dass Wasserstoff zur Bildung höherer Extrusionen führt. Die beobachteten Veränderungen der Gleitbandmorphologie wurden durch eine Lokalisierung der plastischen Verformung und eine leichtere Versetzungsbewegung erklärt. Der HELP-Mechanismus führt dieses Phänomen auf eine reduzierte Fließspannung zurück, was wiederum eine leichtere Versetzungsbewegung ermöglicht [2]. Die aktivierten Gleitsysteme sind in Abbildung 78 a schematisch dargestellt.

Die Ausbildung von Gleitbändern auf der Probenoberfläche (PGBs) erklärt das EGM-Modell ([82], siehe Kapitel 2.2.1) mit der Irreversibilität der Gleitung. Diese Extrusionen können lokale Spannungsüberhöhungen darstellen und damit zur Rissinitiierung führen. Die sich auf den aktivierten Gleitsystemen bewegenden Versetzungen können neben der Ausbildung von persistenten Gleitbändern auch zu einer interkristallinen Rissinitiierung führen. Nach Tanaka und Mura [83] führt die Behinderung der Versetzungsbewegung an Korn und Phasengrenzen zu Spannungsüberhöhungen und damit zu einer interkristallinen Rissinitiierung.

b) Versetzungsaufstau an Korngrenze

Die Beobachtungen zeigen, dass die Versetzungsaktivität durch den anwesenden Wasserstoff stark gesteigert ist und zur Aktivierung von Gleitebenen eines Gleitsystemen führt. Da so im Vergleich zum Referenzzustand die von außen eingebrachte, zyklische plastische Verformung auf weniger Gleitebenen aufgeteilt werden muss, kommt es, wie durch Tanaka und Mura [83] vermutet, zu einer sehr lokalen Spannungsüberhöhung an Korngrenzen, veranschaulicht in Abbildung 78 b.

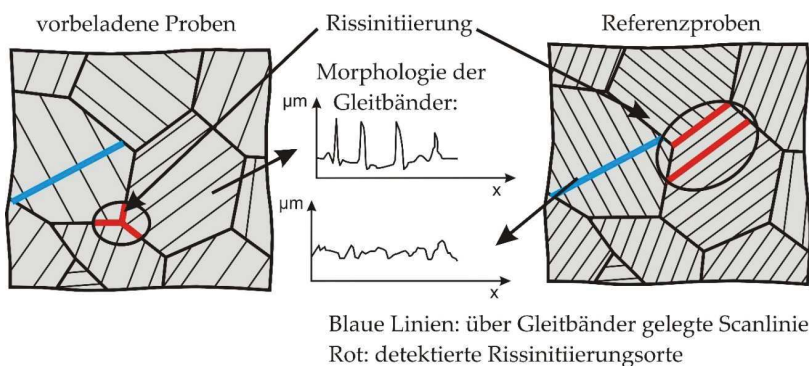


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Gleitbandmorphologie und Rissinitiiierungsorte in Referenz- und vorbeladenen Proben.

c) Martensitbildung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte beobachtet werden, dass sich in den untersuchten austenitischen Edelstählen während der Ermüdung Martensit bildet (siehe Kapitel 4.2.1). Der X2-12 zeigt aufgrund seines höheren Nickelgehaltes und damit seiner höheren Stapelfehlerenergie eine global geringe Martensitbildung als der X2-9. Der X2-12 bildet vor allem in Bereichen hoher Verformungen Martensit, wobei dieser von der Korngrenze aus in das Korn wächst (siehe Abbildung 77, grün dargestellt). Auch Roth [74] beobachtete eine Martensitbildung, welche sich von Korngrenzen aus ins Korninnere ausbreitete. Er konnte anhand von TEM-Aufnahmen zeigen, dass es im Schnittpunkt eines Gleitbandes mit einer

Korngrenze zur Keimbildung von α' -Martensit kommen kann. Die hier exemplarisch dargestellte Rissinitiierung zeigt keine Mehrfachgleitung bzw. keine Aktivierung mehrerer Gleitsysteme wie es allgemein in der Literatur [37] zur Bildung von Martensit als notwendig beschrieben wird. Dieses Phänomen beobachteten ebenfalls Das et al. [225] an einem Edelstahl 304LN sowie Manganon und Thomas [234] an einem 304 Edelstahl. Sie bestätigten durch TEM-Untersuchungen, dass es zu einer Bildung von α' -Martensit an Korngrenzentrümpunkten kommen kann.

Wie in Kapitel 2.3.3 dargestellt, zeigt die martensitische Phase eine um mehrere Größenordnungen höhere Diffusionsrate für Wasserstoff als die austenitische Phase. Die martensitische Gitterstruktur führt somit dazu, dass Wasserstoff leichter in Bereiche hoher Spannungen diffundieren kann (schematisch in Abbildung 78 dargestellt).

d) Leerstellen- und Porenbildung sowie e) Wasserstoffanreicherung

Wie zuvor dargestellt, finden sich in der Literatur [223 bis 227] zahlreiche Hinweise darauf, dass es durch Wasserstoff zu der Bildung von Leerstellen und Poren kommen kann. Dies führt in Kombination mit der grundsätzlich höheren Leerstellendichte an Korngrenzen [235] dazu, dass an diesen Korngrenzdefekten eine erhöhte Wasserstoffkonzentration zu finden ist. Dies entspricht der in Kapitel 2.3.4 vorgestellten Fallentheorie, die vor allem Leerstellen, Korngrenzen, Legierungselementatome und Versetzungen als Falle klassifiziert. Diese Fallen binden den Wasserstoff unterschiedlich stark und geben ihn z.B. an vorbeilaufende Versetzungen ab [52], welche ihn dann auf den Gleitsystemen zu Korngrenzen oder Korngrenzentrümpunkten transportieren. Passiert eine Versetzung eine reversible Falle, kann diese einen Teil des dort (schwach) gebundenen Wasserstoffs an sich binden und entlang des Spannungsgradienten im Material mitführen. So kann laut Literatur [235, 236] lokal innerhalb kurzer Zeit eine hohe Wasserstoffkonzentration erreicht und eine Rissinitiierung begünstigt werden.

Auch Schippl [237] zieht für die Weiterentwicklung eines Kurzzrissmodells auf Basis der Randelementemethode den Schluss, dass das Risswachstum an Korngrenzen durch

Wasserstoff begünstigt wird. Dies begründet er damit, dass an Korngrenzen eine hohe Defektstruktur vorliegt und der dort eingelagerte Wasserstoff eine Dekohäsion begünstigt.

Somit führt der Effekt der Poren- und Leerstellenbildung (siehe Abbildung 78 d) nicht nur zu lokalen Spannungsüberhöhungen, sondern auch zu weiteren Einlagerungsmöglichkeiten für diffundierenden oder durch Versetzungen transportierten Wasserstoff (siehe Abbildung 78 e). In Kombination führen beide Effekte dazu, dass lokal eine hohe Wasserstoffkonzentration erreicht wird, welche eine Rissinitiierung begünstigt.

Die lokal stärkere Versetzungsbewegung (siehe Abbildung 79) lässt sich durch den HELP-Mechanismus [159 - 162] erklären. Dieser bewirkt durch eine Wasserstoffanreicherung im Verzerrungsfeld einer Versetzung eine erleichterte Beweglichkeit dieser Versetzungen. Dafür wird zwischen Versetzungen und Hindernissen die Wechselwirkungsenergie herabgesetzt, was bereits bei niedrigen Spannungen eine Versetzungsbewegung ermöglicht. Der daraus resultierende Versetzungsaufstau (schematisch in Abbildung 78 b dargestellt) führt an den Korngrenzen zu lokalen Spannungsüberhöhungen nach Tanaka und Mura [83].

Trotz der beobachteten Einfachgleitung an Korngrenzen wird eine Martensitbildung beobachtet, wobei die Martensitnadeln von den Korngrenzen aus ins Korninnere wachsen. Der gebildete Martensit lässt den anwesenden Wasserstoff aufgrund seiner Gitterstruktur deutlich schneller (Faktor 10) in Bereiche hoher Spannungen diffundieren als die benachbarten, austenitischen Gitterbereiche. Dies führt zusammen mit der sich ausbildenden Leerstellendichte an den Korngrenzen und dem Wasserstofftransport durch die lokal aktiveren Versetzungen zu einer erhöhten Wasserstoffkonzentration an den Korngrenzentrümpelpunkten (siehe Abbildung 78 d und e).

e) Rissinitiierung: Dekohäsion der Korngrenze

Die zuvor beschriebenen Teilschritte der Ermüdungsschädigung führen zu einer wasserstoffinduzierten Rissinitiierung an Korngrenzentrümpelpunkten (siehe Abbildung

78 f). Der letzte Teilschritt, die Auftrennung der Bindungen, die zur Rissinitiierung führt, lässt sich mit dem HEDE-Mechanismus erklären, welcher auf der Dekohäsion von Bindungen, Korn- und Phasengrenzen basiert [2].

Besonderheiten der Rissinitiierung des X2-9

Eine gesonderte Betrachtung der Rissinitiierung in X2-9 Proben verdeutlicht, dass die Rissinitiierung im Vergleich zum unbeladenen Referenzzustand durch Wasserstoff nicht nur an Korngrenzentrampelpunkten verschoben wird. Die Rissinitiierung wird bereits bei einer deutlich niedrigeren Spannungsamplitude ($\Delta\sigma_a = 430$ MPa zu 460 MPa) beobachtet, als sie im unbeladenen Referenzproben zur Rissbildung erforderlich ist. Versuche an Vakuum wurden abgebrochen, da bis zu einer Lastspielzahl von $7 \cdot 10^4$ Zyklen keine Rissinitiierung beobachtet werden konnte. Diese Proben wurden damit für diese Versuchsreihe als Durchläufer eingestuft.

Für einen dem hier untersuchten X2-9 ähnlichen, metastabilen austenitischen Edelstahl 304 fand Roth [74] bei Ermüdungsversuchen im LCF-/HCF-Bereich, dass zwischen verschiedenen Atmosphären ein großer Unterschied in der Rissinitiierung und Martensitbildung vorliegt. So musste er im Vergleich zu Versuchen an Laborluft die Spannungsamplitude deutlich anheben, um Risse in Vakuum zu initiieren. Im Vergleich zu den an Vakuum durchgeführten Versuchen ist bei Roth die Laborluft die schädigende Komponente, die zu einer früheren Rissinitiierung führt. Mit jener fehlenden Laborluft und damit dem Fehlen von Atmosphärenbestandteilen auf der Probenoberfläche erklärt Roth, dass das Wiederverschweißen von frisch gebildeten Oberflächen das Risswachstum hemmt.

Die hier untersuchten, unbeladenen Proben in Vakuum zeigten ebenfalls eine starke Plastifizierung und eine ausgeprägte Martensitbildung (siehe Abbildung 80), welche in Ihrer Ausprägung kaum von den anderen Versuchsreihen abweicht. Roth stellt ebenfalls keine signifikante Erhöhung der Martensitbildung in Vakuum im fest, obwohl die plastische Zone vor der Risspitze im Vergleich zu Laborluftversuchen größer ausgebildet wurde. In der Literatur [238] finden sich Ergebnisse zur Ermüdung eines AISI304L

Edelstahls, die das Gegenteil zeigen. Allerdings wurde hier mit einem Spannungsverhältnis von $R=0,05$ getestet, was zu einer ausgeprägteren Plastifizierung und Martensitbildung führen kann. Neben den durch die Martensitbildung hervorgerufenen Druckeigenspannung erklärt vor allem das Wiederverschweißen der ein- und austretenden Gleitbänder [72, 73], dass bei Versuchen in Vakuum entsprechende Durchläufer ohne Rissinitiierung beobachtet wurden.

Die gebildete Menge an verformungsinduziertem Martensit ist bei dem hier untersuchten X2-9 unabhängig von einer Wasserstoffvorbeladung ähnlich hoch. Der Martensit bildet sich deutlich globaler in der Probe und dabei ausgeprägter um die beobachteten Rissverläufe als es bei X2-12 Proben beobachtet wurde. Dies lässt sich durch die Stapelfehlerenergie γ_{SF} des X2-9 erklären, welche im Vergleich zu dem X2-12 deutlich geringer ist (siehe Tabelle 3, $\gamma_{\text{SF}} = 21,52 \text{ mJ/m}^2$ (X2-9) zu $41,86 \text{ mJ/m}^2$ (X2-12)). Die Anwesenheit von Wasserstoff in austenitischen Edelstählen führt dabei zu einem weiteren Absinken der Stapelfehlerenergie γ_{SF} (siehe Kapitel 2.3.6), wodurch lokal leichter Martensit gebildet werden kann. Die so gebildete krz Gitterstruktur der martensitischen Phase lässt den anwesenden Wasserstoff schneller in Bereiche hoher Spannungen diffundieren (siehe Kapitel 2.3.3), in denen es zu einer wasserstoffinduzierten Dekohäsion und damit zu einer Rissinitiierung kommt.

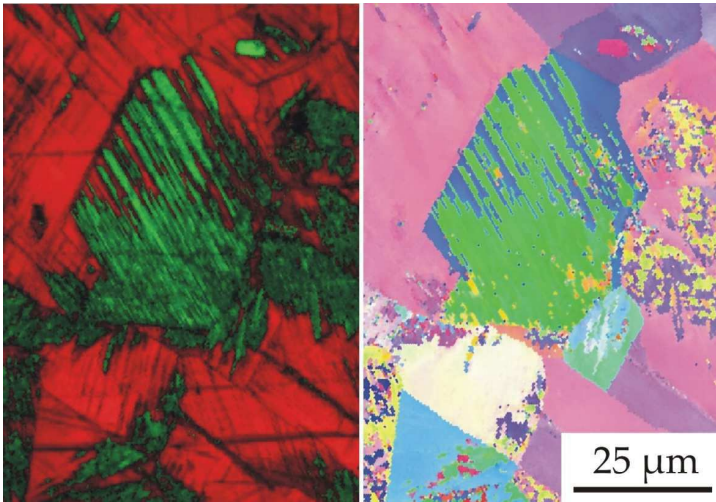


Abbildung 80: Exemplarische Darstellung der Mikrostruktur nach Ermüdung einer X2-9 Probe in Vakuum, ausgeprägte Plastifizierung und Martensitbildung; links: Phasenkontrast, rechts: IPF-Kontrast.

5.1.2 Martensitischer Edelstahl

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen an dem martensitischen X3-Edelstahl (siehe Kapitel 4.1.2) wurde beobachtet, dass die Zyklenzahl der Rissinitiation stark von der umgebenden Atmosphäre und einer Wasserstoffvorbelastung abhängt. So wurde gezeigt, dass unbeladene Proben in Vakuum zu einer deutlich späteren Rissinitiation neigen als entsprechende Referenzproben an Laborluft.

Im HCF-Bereich beobachtete z.B. Roth [74], dass im Vakuum keine Risse initiieren, wenn die Spannungsamplitude genauso hoch wie in Versuchsreihen an Laborluft gewählt wird. Die ausbleibende Rissinitiation in Vakuum kann, wie in dem vorangegangenen Kapitel, mit dem Wiederverschweißen der ein- und austretenden Gleitbändern erklärt werden, wodurch eine Rissinitiation hinausgezögert oder verhindert wird. Roth musste die Spannungsamplitude in Vakuumumgebung im Vergleich zu Versuchen an Laborluft deutlich anheben, um Risse zu initiieren. Im Gegensatz dazu kommt es bei Versuchen im

VHCF-Bereich, welcher erst bei 10^7 Lastzyklen beginnt, auch im Vakuum zu einer Rissinitiierung. Diese Rissinitiierung wird im Vergleich zu Versuchen im HCF-Bereich im Werkstoffinneren an Einschlüssen und Poren [239] beobachtet.

Im Vergleich zu den Versuchsreihen von Roth kommt es in den hier gezeigten Versuchen bei gleicher Spannungsamplitude zu einer Rissinitiierung in Vakuum, welche jedoch stark verzögert eintritt. Dies kann damit erklärt werden, dass zwar zu Beginn das Wiederschweißen der Gleitebenen eine Rissinitiierung verzögert, die kumulierte Ermüdungsschädigung schließlich doch zum Überschreiten des Schwellenwertes der Initiierung führt.

Werden die hier durchgeführten Versuchsreihen an Laborluft miteinander verglichen, so zeigt sich durch die Wasserstoffbeladung eine Rissinitiierung bei niedrigeren Lastspielzahlen als in den anderen Versuchsreihen. Nagumo et al. [240] fand bei der Untersuchung der Ermüdungseigenschaften eines martensitischen Edelstahls heraus, dass eine Vorbeladung mit Wasserstoff die Lebensdauer im Zeitfestigkeitsbereich drastisch, die Dauerfestigkeit allerdings nicht signifikant reduzierte. Dabei wiesen wasserstoffvorbeladene Proben eine höhere Defektdichte auf als unbeladene Referenzproben und bildeten deutlich früher Risse. Diese Beobachtung lässt sich mit den hier durchgeführten TEM-Untersuchungen nicht eindeutig bestätigen, da die beobachtete Versetzungsdichte im martensitischen X3 als generell sehr hoch dokumentiert wurde.

Als rissinitierende Mechanismen lassen sich sowohl der HELP Mechanismus als auch der HEDE Mechanismus herausarbeiten und argumentativ vertreten.

Die sehr hohe Versetzungsdichte (siehe Abbildung 76) ist gleichbedeutend mit nur gering möglichen Versetzungsbewegungen. Da diese Bewegungen aber durch den HELP Mechanismus begünstigt bzw. vereinfacht werden können, kann die hohe Versetzungsdichte zu einer starken Akkumulation der Einzelbewegungen führen, was wiederum rissbegünstigend wirkt.

Die bei allen Proben detektierte, sehr hohe Defektdichte kann hier zudem als Grund für eine lokal erhöhte Wasserstoffkonzentration angesehen werden. Des Weiteren zeigt die

martensitische Gefügestruktur eine um den Faktor 10 höhere Diffusionsrate für Wasserstoff. Dies führt dazu, dass der eingelagerte Wasserstoff sehr schnell entlang eines Spannungsgradienten zu lokalen Spannungsüberhöhungen gelangt und so zu einer Dekohäsion (HEDE) und damit Rissinitiierung führt.

Werden die Rissinitiierungsorte charakterisiert, lässt sich unabhängig von einer Wasserstoffvorbelastung eine Korrelation zu ehemaligen Austenitkorgrenzen feststellen. So zeigt die Abbildung 48 sowohl eine Rissinitiierung innerhalb eines ehemaligen Austenitkorns als auch die Initiierung an einer ehemaligen Austenitkorgrenze. Letztere Initiierung wurde in einer mit Wasserstoff vorbelasteten Probe an einem Korngrenzentripelpunkt ehemaliger Austenitkorgrenzen beobachtet.

Im Vergleich zu austenitischen Edelstählen oder Nickel-Legierungen sind Rissinitiierungsorte an martensitischen Edelstählen in der Literatur wenig erforscht. Es wird hauptsächlich auf eine frühere Rissinitiierung eingegangen, ohne die genauen Rissinitiierungsorte zu charakterisieren. So führten Momotani et al. [241] Zugversuche mit unterschiedlichen Dehnraten durch und untersuchten in diesem Zusammenhang einen Einfluss von Wasserstoff auf die Materialschädigung. Hierfür untersuchten sie die Proben und ihre Wasserstoffumverteilung mittels Wasserstoff-Microprint- und EBSD-Technik. Bei niedrigen Dehnraten ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) initiierten die Risse an ehemaligen Austenitkorgrenzen, was auf die Wasserstoffverteilung im Gefüge zurückgeführt wird. Es stellte sich heraus, dass sich der Wasserstoff bei niedrigen Dehnraten ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) an ehemaligen Austenitkorgrenzen anlagert. Bei hohen Dehnraten ($8,3 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$) liegt der Wasserstoff eher gleichmäßig in der Martensitnadelstruktur verteilt vor. Dies führen die Autoren darauf zurück, dass der Wasserstoff nicht genügend Zeit hat, sich in den ehemaligen Austenitkorgrenzen zu formieren. So initiierten die Risse bei hohen Dehnraten in ehemaligen Austenitkörnern, also der Martensitnadelmatrix.

Den Wasserstoffeinfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Martensits untersuchte auch Guedes et al. [242] mittels Zugversuche. Dabei stellten sie fest, dass der diffusive Wasserstoff auf der mikrostrukturellen Skala, die der Größenordnung den martensitischen Nadeln entspricht, die Rissinitiierung fördert

Entlang von Martensitnadeln fand Singh et al. [243] Rissinitiierung. Im beladenen Zustand führte eine Akkumulation von Versetzungen zu lokaler Bildung von Leerstellen und Poren. Durch eine zyklische Belastung im LCF-Bereich wurden mehrere Risse in den Martensitnadelgrenzen initiiert.

So lässt sich die Rissinitiierung zwischen Martensitnadeln und der Zusammenhang mit ehemaligen Austenitkorngrenzen in den Literaturkontext einordnen. Die Wasserstoffeinlagerungsmöglichkeiten an ehemaligen Austenitkorngrenzen konnten Momotani et al. [241] mittels Microprint-Technik nachweisen, was die Beobachtungen in den vorliegenden Untersuchungen stützt. Die Rissinitiierung an ehemaligen Austenitkorngrenzen lässt sich schließlich mit der wasserstoffinduzierten Dekohäsion und damit dem HEDE-Mechanismus erklären.

5.2 Risswachstum

5.2.1 Austenitische Edelstähle

Risswachstumskurven

Die durchgeführten Ermüdungsversuche an den X2-12-Proben zeigen aufgrund der hohen Streuung der Ergebnisse keinen eindeutigen Einfluss von Wasserstoff auf die Risswachstumsraten (siehe Abbildung 49 b). Eine hohe Streuung und einen mäßigen Einfluss von Wasserstoff auf die Ermüdungseigenschaften dieser Materialcharge im LCF-Bereich beobachtete Sattler [8] in dem dieser Arbeit vorangegangenen Projekt. Er untersuchte unter anderem die erreichbaren Bruchlastwechselzahlen N_B bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre, wobei er die unbeladenen Proben in Helium und Wasserstoff (jeweilige Reinheit 6.0, Druck 10 MPa) testete (siehe Abbildung 81). Ebenfalls führte er Zugversuche in Helium und Wasserstoff bei -50°C (siehe Abbildung 82) durch, wobei der X2-12 auch hier nur eine geringe Anfälligkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung erkennen lässt. Zu beachten ist bei der von Sattler durchgeführten Versuchsreihe, dass die Versuche bei einer sehr hohen Spannungsamplitude und einem R-Wert von 0,1 durchgeführt wurden. Die erreichbaren Bruchdehnungen unterscheiden sich gerade bei mittleren und niedrigen Spannungsamplituden nur wenig und lassen damit lediglich einen geringen Einfluss von Wasserstoff erkennen. Der Einfluss von Wasserstoff nimmt bei sinkenden Temperaturen normalerweise zu und sollte damit bei -50°C deutlich zu erkennen sein. Unterschiedliche Temperaturen bei Zugversuchen in Wasserstoff und Helium untersuchten Zhang et al. [244] an einem austenitischen Edelstahl und nahmen die relative Brucheinschnürung beider Versuchsreihen auf. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass der Wasserstoff bei Raumtemperatur zu einer geringeren Schädigung als bei niedrigen Temperaturen (200 K) führt. Sie erklären diesen Effekt mit der Zunahme der Martensitbildung bei niedrigen Temperaturen und den damit verbundenen, höheren Diffusionsraten für Wasserstoff.

Eindeutige Hinweise auf einen Wasserstoffeinfluss auf die Ermüdungseigenschaften des X2-12 wurden bei der Charakterisierung der Rissinitiierung (siehe Kapitel 4.1.1) und der

Veränderung der Rissmorphologie beobachtet, auf welche im Verlauf diesen Kapitels eingegangen wird.

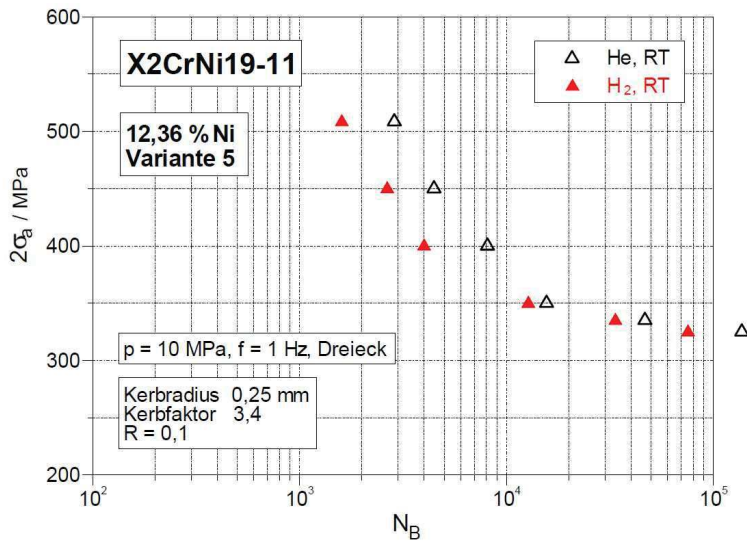


Abbildung 81: Bruchlastwechselzahl N_B in Abhängigkeit vom Medium bei Raumtemperatur für den Werkstoff X2-12 (X2-CrNi19-11 mit 12,36 % Nickel) [8].

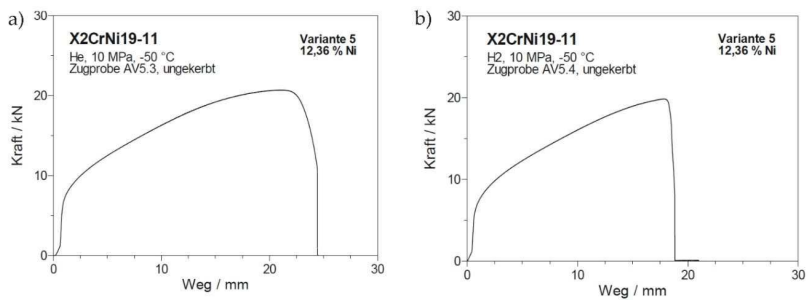


Abbildung 82: Kraft-Weg-Diagramme der Zugversuche des X2-12 (X2-CrNi19-11 mit 12,36 % Nickel) bei -50°C, a) in Helium und b) in Wasserstoff, nach [8].

Im Gegensatz zu dem X2-12 zeigen die Risswachstumskurven des X2-9 einen deutlichen Einfluss von Wasserstoff und eine geringere Streuung der Ergebnisse (siehe Abbildung 49 a). Durch die zyklische Belastung und die daraus resultierenden Verfestigung des Materials durch eine verformungsinduzierte Martensitbildung (siehe Kapitel 2.1.3) können Risse in Referenzproben beobachtet werden, die ab einer Risslänge von ca. 80 μm keine signifikante Risswachstumsraten im weiteren Verlauf aufweisen. Dass diese initiierten Mikrorisse nicht weiter wachstumsfähig sind, spricht dafür, dass eine Spannungsamplitude nahe der Dauerfestigkeit des Materials genutzt wurde. So kann aufgrund der lokalen Anisotropie der Mikrostruktur und der durch die Martensitbildung eingebrachten Druckeigen Spannung keine ausreichend hohe Spannung ausgeübt werden, um den Schwellenwert zum Risswachstum zu überschreiten. Auch Roth [74] und Müller-Bollenhagen [92] beobachteten in ihren Versuchen mit metastabilen austenitischen Edeldstählen Durchläufer beim Unterschreiten einer gewissen Spannungsamplitude. Der Begriff der Dauerfestigkeit ist spätestens seit Mughrabi [245] und Kanekazi [246] überholt, da bei sehr hohen Lastspielzahlen (VCHF-Bereich) trotz anfänglicher Annahme einer Dauerfestigkeit ein Risswachstum beobachtet werden kann.

Unmittelbar nach der Rissinitiiierung steigen die Risswachstumsraten der vorbelasteten Proben trotz einer im Vergleich zu den Referenzproben deutlich geringeren Spannungsamplitude ($\Delta\sigma_a=430\text{ MPa}$ zu 460 MPa) rapide an. Bis auf eine Ausnahme liegen die Risswachstumsraten der unbelasteten Referenzproben deutlich unter denen der vorbelasteten Proben. Zu diesem Werkstoff liegen keine Ermüdungsergebnisse von Sattler vor. Der Einfluss einer Wasserstoffumgebung im Vergleich zu einer Heliumatmosphäre auf die Materialeigenschaften wurde für diese Variante mit 9,07 % Nickel lediglich durch Zugversuche bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 83) untersucht. Hierbei lässt sich ein klarer Einfluss von Wasserstoff erkennen, welcher sich in einer deutlich geringeren Bruchdehnung und einer geringeren maximalen Zugkraft äußert.

Eine durch Wasserstoff verursachte, deutlich schnellere Rissausbreitung wurde in der Literatur [49, 142, 200, 246 - 248] oft beobachtet, wobei jeweils eine dem Werkstoff angepasste und keine allgemeingültige Erklärung geliefert wird. Diese uneinheitliche

Interpretation der Ergebnisse spiegelt sich in den unterschiedlichen Versprödungsmechanismen wieder (siehe Kapitel 2.3.8), die sehr unterschiedlich den schädigenden Einfluss von Wasserstoff auf die Ermüdungseigenschaften zu erklären versuchen.

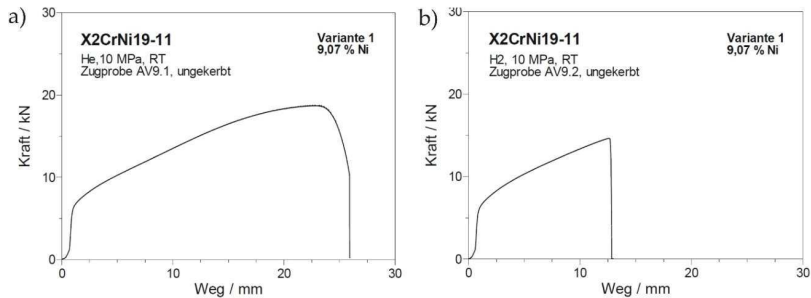


Abbildung 83: Kraft-Weg-Diagramme der Zugversuche des X2-9 (X2-CrNi19-11 mit 9,07 % Nickel) bei Raumtemperatur, a) in Helium und b) in Wasserstoff, unbearbeitet entnommen aus [8].

Werden die zuvor gezeigten Risswachstumskurven entsprechend ihrer Risswachstumsrate da/dN über ΔK aufgetragen (siehe Abbildung 84), so ergibt sich eine für eine Kurzrissausbreitung typische Darstellung. Hier ist sowohl bei dem X2-12 als auch bei dem X2-9 mikrostrukturelles Risswachstum in Form von oszillierenden Risswachstumskurven entsprechend der Auffassung in der Literatur [7, 74, 249] zu erkennen und ebenfalls der Abbildung 51 zu entnehmen. So finden sich sowohl verlangsamte als auch beschleunigte Kurvenbereiche die aufeinander folgen und in mikrostrukturellen Barrieren ihre Ursache haben. Wächst ein kurzer Riss auf eine Barriere zu, verlangsamt sich die Risswachstumsrate kontinuierlich und findet direkt vor dieser Barriere ihr Minimum. Die Barriere wird erst überwunden, wenn der Schwellenwert der dafür notwendigen Spannung überschritten wird, das Ergebnis ist eine schlagartig ansteigende Risswachstumsrate. Somit kann der Einfluss von Wasserstoff auf die Risswachstumsrate bei X2-12 durch eine starke Streuung der Ergebnisse nicht eindeutig gezeigt werden. Dem gegenüber steht der Stahl X2-9, dessen Risswachstumsraten durch eine Wasserstoffvorbelastung auf einem deutlich höheren Niveau liegen als die der Referenzproben.

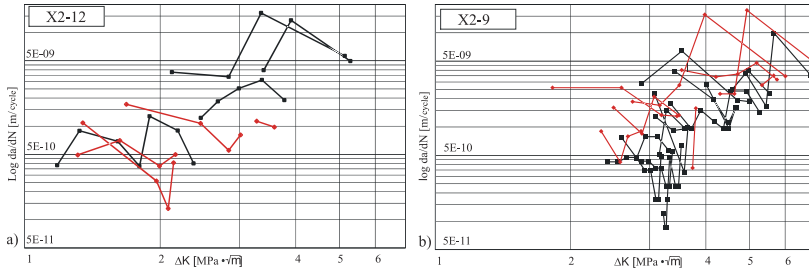


Abbildung 84: Risswachstumsverhalten aufgetragen als da/dN über ΔK für natürlich gebildete Ermüdungsrisse; a) X2-12, b) X2-9; rot: vorbeladene Proben, schwarz: Referenzproben.

Martensitbildung während des Risswachstums

Die während der Ermüdung beobachtete Martensitbildung wurde bereits im Rahmen der Diskussion der Rissinitiierung (siehe Kapitel 5.1.1) erörtert, da eine martensitische Struktur den Wasserstofftransport im Gefüge beschleunigt und so die Rissinitiierung begünstigt. Da die Martensitbildung ebenfalls während des Risswachstums eine übergeordnete Rolle spielt, wird an dieser Stelle weiter darauf eingegangen.

Der X2-12 zeigt unabhängig von einer Wasserstoffvorbelastung oder -umgebung nur eine geringe, wenn auch vorhandene und um den Rissverlauf lokalisierte Martensitbildung. Die Abbildung 85 stellt eine Gegenüberstellung verschiedener Risse in unterschiedlichen Wasserstoffzuständen dar. Hierbei zeigt der in Wasserstoffgas getestete X2-12 [250] (Abbildung 85 c) eine deutlich geringere Martensitbildung als bei vorbeladenen Proben der gleichen Charge. Dies lässt den Schluss zu, dass in der Wasserstoffatmosphäre der direkte Kontakt zu der zyklisch verformten Probe zu einem höheren Wasserstoffeintrag und damit einer geringer ausgeprägten martensitischen Phase führt. Hier konkurrieren zwei gegensätzliche Mechanismen. Zwar reduziert anwesender Wasserstoff die Stapelfehlerenergie γ_{SF} und erhöht damit die Möglichkeit zur Martensitbildung, allerdings führen wirkende Wasserstoffmechanismen wie der HELP-Mechanismus zu einer Lokalisierung der plastischen Verformung und damit zur insgesamt geringeren Martensitbildung.

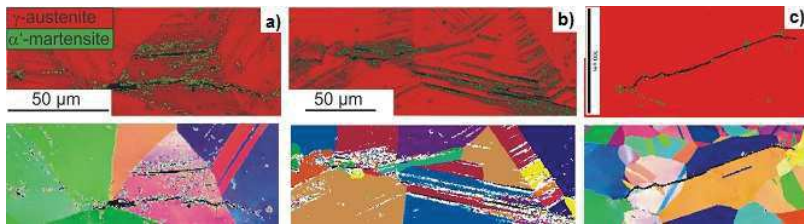


Abbildung 85: Exemplarischer Vergleich der Martensitbildung in X2-12 a) vorbelastete Probe (365 MPa, 46.000 Zyklen), b) Referenzprobe (365 MPa, 66.000 Zyklen) und c) unbelastete Proben in 10 MPa H_2 -Atmosphäre (270 MPa, 24.000 Zyklen) nach [199]; obere Reihe: Phasenkontrast, untere Reihe: IPF-Kontrast.

Verglichen damit bildet sich in den X2-9 Proben deutlich mehr Martensit während der zyklischen Belastung, wobei sich kein signifikanter Unterschied zwischen Referenz- und vorbelasteten Proben erkennen lässt (siehe Abbildung 86). Diese Beobachtung der EBSD-Analyse lässt sich mit TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur bestätigen (siehe Abbildung 87). Der instabilere X2-9 besitzt eine geringere Stapelfehlerenergie γ_{SF} als der deutlich stabilere X2-12, was sich laut Literatur [146 - 150] in einer stärker ausgeprägten Martensitbildung äußert. Dies lässt sich mithilfe der TEM-Aufnahmen belegen, welche für X2-9 große Martensitbereiche zeigen. Solche Martensitbereiche lassen sich in den X2-12-TEM-Aufnahmen nicht beobachten. Die Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse von Schwarz [251] zu der Martensitbildung vom X2-9 in Wasserstoffgas und Helium (10 MPa, Reinheit 6.0). Die geringer ausgebildete martensitische Phase kann durch die zuvor beschriebene Reduzierung der Stapelfehlerenergie durch den anwesenden Wasserstoff erklärt werden, was durch Murakami et al. [5] bestätigt wird. Die Ermüdungseigenschaften von 304 und 316 Edelstählen untersuchten die Autoren in Abhängigkeit von verschiedenen Wasserstoffgehalten. Hierbei zeigte sich, dass bei steigendem Wasserstoffgehalt die Martensitumwandlung lokalisiert wird. Dies ist insofern interessant, als dass durch den anwesenden Wasserstoff und die damit einhergehende Reduzierung der Stapelfehlerenergie die Martensitbildung begünstigt werden sollte. Dies kann mit einer für die Martensitbildung notwendigen Plastifizierung erklärt werden, die durch den Wasserstoff wiederum lokalisiert wird, wie es z.B. Lynch [2] ausführt und mit

dem HELP-Mechanismus begründet. So kommt es im Werkstoff zu gegenläufigen Mechanismen, die von der Höhe der Wasserstoffbeladung abhängen. Gleichzeitig zeigen Murakami et al. [5], dass durch eine Wasserstoffbeladung von 23,9 wppm im Vergleich zu Referenzproben die Rissfortschrittsrate beschleunigt wird, welche ab einem Wasserstoffgehalt von 70,4 wppm wieder stark absinkt. Dieses Phänomen wird mit dem Blockieren von Versetzungsbewegungen erklärt, hervorgerufen durch eine übersättigte Wasserstoffkonzentration.

Die unterschiedlich ausgeprägte Anfälligkeit der beiden untersuchten Edelmärkte X2-9 und X2-12 gegenüber einer durch Wasserstoff beschleunigten Rissausbreitung stimmt mit der Literatur überein. Pircher und Großterlinden [134] weisen nach, dass die Neigung zu einer Wasserstoffversprödung mit reduzierter Stapelfehlerenergie und damit mit zunehmendem Martensitgehalt aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten zunimmt. Kanekazi et al. [247] sowie Murakami et al. [248] zeigen an den unterschiedlich stabilen austenitischen Edelmärkten AISI304 (8,2 % Nickel) und AISI316 (10,2 % Nickel), dass bei dem instabileren AISI304 ein starker Wasserstoffeinfluss auf die Rissausbreitung zu beobachten ist, während der AISI316 kaum Anfälligkeiten zeigt. Dies deckt sich mit Beobachtungen in der Literatur [5, 8, 200 - 202, 247, 252] die nahelegen, dass die wasserstoffinduzierte Schädigung von austenitischen Edelmärkten in direkter Korrelation zu der verformungsinduzierten Martensitumwandlung steht.

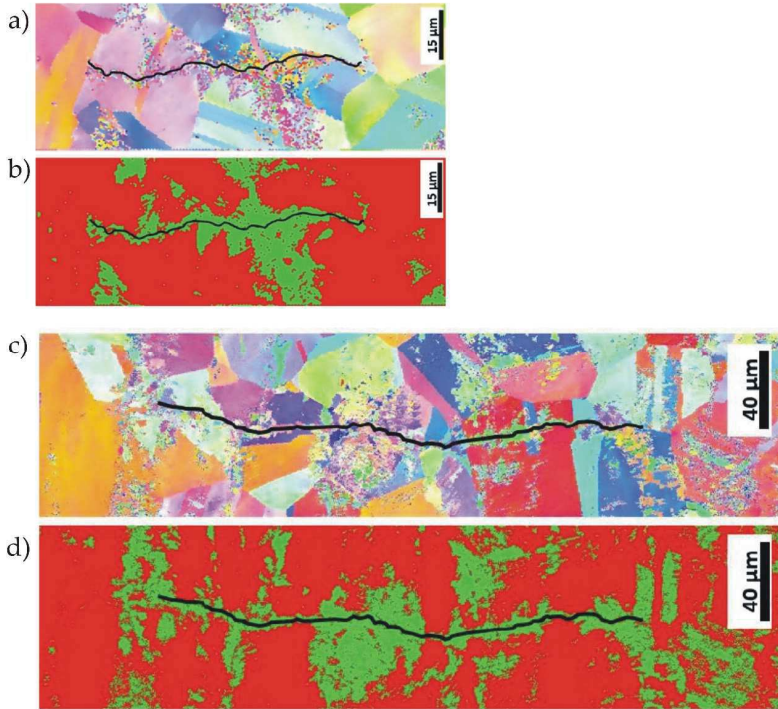
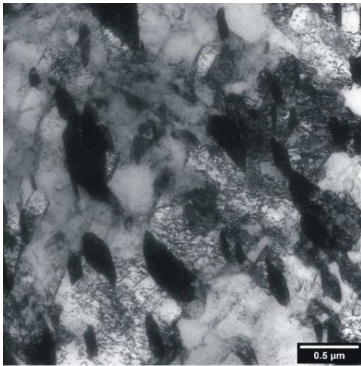
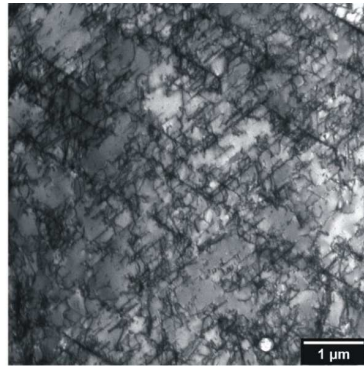


Abbildung 86: Darstellung der Martensitbildung in a) und b) X2-9 Referenzprobe ($\Delta\sigma_a = 460$ MPa, 30.000 Zyklen) und c) und d) vorbelasteten Probe (430 MPa, 35.000 Zyklen); a) und c): IPF-Kontrast, b) und d): Phasenkontrast.



$$\text{a) } \gamma_{\text{SF}} = 21,527 \text{ mJ/m}^2$$



$$\text{b) } \gamma_{\text{SF}} = 41,864 \text{ mJ/m}^2$$

Abbildung 87: Gegenüberstellung der Stapelfehlerenergie und der damit ausgebildeten Mikrostrukturen in TEM Proben von a) X2-9 und b) X2-12.

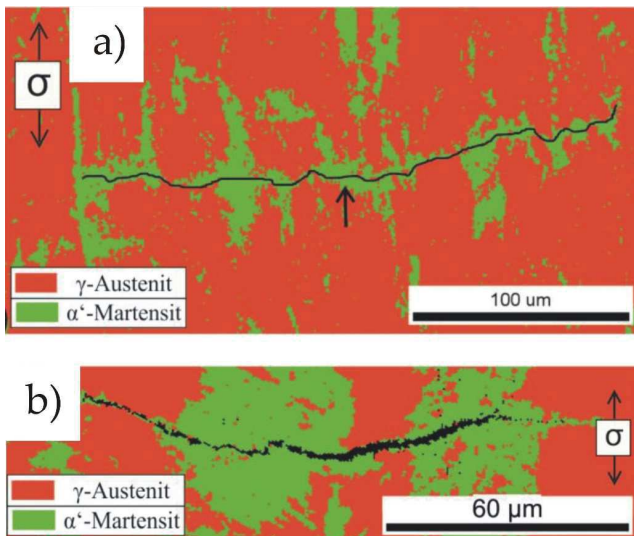


Abbildung 88: Darstellung der Martensitbildung des X2-9 ($\Delta\sigma_a = 325 \text{ MPa}$) in a) 10 MPa Helium und b) 10 MPa H₂-Atmosphäre [250, 251].

Für das Verhalten der X2-12 und X2-9 Proben können sowohl durch den Wasserstoff veränderte Versetzungsmechanismen als auch die Martensitbildung während der Ermüdung in jeweils unterschiedlichem Maße verantwortlich sein. Dies konnten die durchgeführten zyklischen Indentierungsversuche im Mikro- und Nanobereich (siehe Kapitel 4.3) zeigen, denn durch Wasserstoff wurde eine deutliche Zunahme der Versetzungsbewegungen beobachtet (siehe Abbildung 63).

Die bei 1 N maximaler Indentierungskraft erzielten Ergebnisse zeigen signifikante Unterschiede im Verformungsverhalten von vorbeladenen und Referenzzustand des X2-9 und X2-12. Das allgemein niedrigere Niveau der plastischen Verformung und die höhere Härte in beiden vorbeladenen Proben wird offensichtlich durch einen Wasserstoffeffekt verursacht (siehe Abbildung 60 a und Abbildung 61). Darüber hinaus lässt sich das geringere zyklische Härtepotential der vorbeladenen Proben des X2-12 durch den HELP Mechanismus erklären (siehe Abbildung 5). Dieser führt zu einer verstärkten Versetzungsbewegung an Hindernissen in den vorbeladenen Proben und folglich zu einer geringeren Fähigkeit des Materials, die Versetzungsbewegung zu stoppen, wodurch das Härtepotential verringert wird.

Die wasserstoffinduzierte, erhöhte Mikro- und Nanohärte wird in der Literatur von einer Reihe von Forschern beschrieben [118, 123 bis 129]. Allerdings wurden überwiegend stabile austenitische Edelmärte untersucht, bei denen der Einfluss von Wasserstoff ohne Phasenumwandlung berücksichtigt wird. In den Arbeiten von Mine et al. [253] und Shyvaniuk et al. [254] werden die Effekte der Phasenumwandlung und des Wasserstoffs bei Untersuchungen an einem SUS304 kombiniert, weshalb die Härtesteigerung nicht eindeutig den einzelnen Effekten der Wasserstoffversprödung oder der Phasenumwandlung zugeordnet werden kann. Darüber hinaus ist die Bestimmung der Mikrohärte mit massiven plastischen Verformungsvorgängen in einem relativ großen Volumen unterhalb des Indentierungskörpers verbunden, so dass hierbei der Einfluss des HELP-Mechanismus vernachlässigt werden kann [118]. Bei den zyklischen Nanoindentierungsversuchen ist die Verformung lokal begrenzter und es dominieren mikroplastische Verformungsprozesse, was zu einem höheren Einfluss des HELP-Mechanismus und damit zu einem geringeren Härtepotential führt. In der Literatur

finden sich Hinweise auf eine verringerte Materialfließspannung, die auf den HELP-Mechanismus zurückgeführt wird.

Die Versetzungsanordnung wurde mittels TEM-Proben charakterisiert (siehe Kapitel 4.4.1), welche aus den zuvor beschriebenen Ermüdungsversuchen entnommen wurden. Die X2-12-Proben zeigen eine generell hohe Dichte von Zellstrukturen, was typisch für Proben aus Bereichen hoher plastischer Verformung ist [65]. Hohe plastische Verformungen sind vor allem vor Rissspitzen zu finden. Ebenfalls typisch ist, dass ein Gradient der Zellstruktur ausgebildet wird, sodass der mittlere Zelldurchmesser in Bereichen sehr hoher Verformungen (vor der Rissspitze) kleiner wird. Auch Wang et al. [255] konnten an einem zyklisch verformten, niedrig legierten Stahl (ferritisch-perlitisch) entlang eines Spannungsgradienten unterschiedlich ausbildenden Zellgrößen zeigen.

Auffallend in Abbildung 90 ist, dass die Rissmorphologie nicht nur, wie zuvor beschrieben, an der Oberfläche deutliche Unterschiede zeigt, sondern auch in der Tiefe. Der Riss in der Referenzprobe ist deutlich geradliniger, während der Riss in der mit Wasserstoff beladenen Probe sehr grob alternierend durch die Zellstruktur voranschreitet. Sehr deutlich zu erkennen ist (siehe Abbildung 90 a und c), dass die Zellgröße in der Referenzprobe nahe der Rissspitze deutlich kleiner ist als es bei der Wasserstoffprobe der Fall ist (siehe Abbildung 90 b und d). Dieses Phänomen erklärt die Ausbildung einer alternierenden Rissmorphologie in Korrelation zu der beobachteten Zellstruktur der Versetzungen in vorbeladenen Proben. Durch den wirkenden HELP Mechanismus ist die Mobilität der Versetzungen in vorbeladenen Proben deutlich höher, was in den zuvor beschriebenen Ergebnissen bereits gezeigt werden konnte. Dies führt zu der Ausbildung von größeren Zellstrukturen, da Versetzungen in der Lage sind, weitere Wege zurückzulegen. Der hierdurch alternierende Rissverlauf ist damit keine direkte Konsequenz von ermöglichtem Quergleiten wie zuvor postuliert. Die Risse folgen in der Tiefe der Versetzungsmorphologie, womit der alternierende Rissverlauf als indirekte Folge des HELP-Mechanismus betrachtet werden kann.

Im Gegensatz zum X2-12 weisen die TEM-Aufnahmen der X2-9 Proben (siehe Abbildung 91) im vorbeladenen und Referenzzustand keine signifikanten Unterschiede auf. Der im Vergleich zu den X2-12 Proben geringere Nickelgehalt des X2-9 führt jedoch zu einer

deutlich geringeren Stapelfehlerenergie γ_{SF} [149]. Hierdurch neigt der X2-9 eher zu einer verformungsinduzierten Phasenumwandlung bei der Ermüdung, während der X2-12 rein durch Versetzungsgleiten verformt. Die gebildete martensitische Phase weist im Vergleich zur austenitischen Phase eine höhere Härte und Festigkeit auf [74]. Durch den entsprechenden Volumenanstieg vor der Rissspitze und den daraus resultierenden Druckspannungen wird das Risswachstum behindert. Während des Risswachstums ist das Umgehen dieser Phasen effizienter, als das Durchlaufen des harten Martensits. Daher zeigen sowohl die Referenz- als auch die vorbeladenen X2-9-Proben alternierende Rissverläufe.

Dabei ist zu beachten, dass die Phasenumwandlung die Wasserstoffdiffusionsfähigkeit um mehrere Größenordnungen erhöht [134]. Aufgrund der höheren Diffusionsrate wird der Wasserstoff schneller zur Rissspitze und anderen Bereichen mit hohen Spannungen transportiert. Wasserstoffeffekte wie der HELP-Mechanismus reduzieren hier in Folge dessen die lokalen Fließspannungen und führen zu einem beschleunigten Risswachstum, wie in den Risswachstumskurven zu erkennen ist (siehe Abbildung 49 und Abbildung 54).

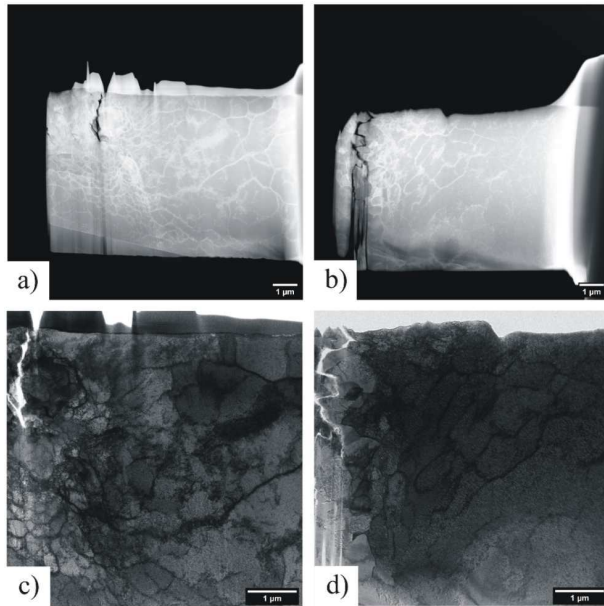


Abbildung 90: TEM-Aufnahmen des X2-12 a, c) in Referenzzustand und b, d) in vorbeladenen Zustand, a) und b) STEM-Aufnahmen, c) und d) TEM-Aufnahmen.

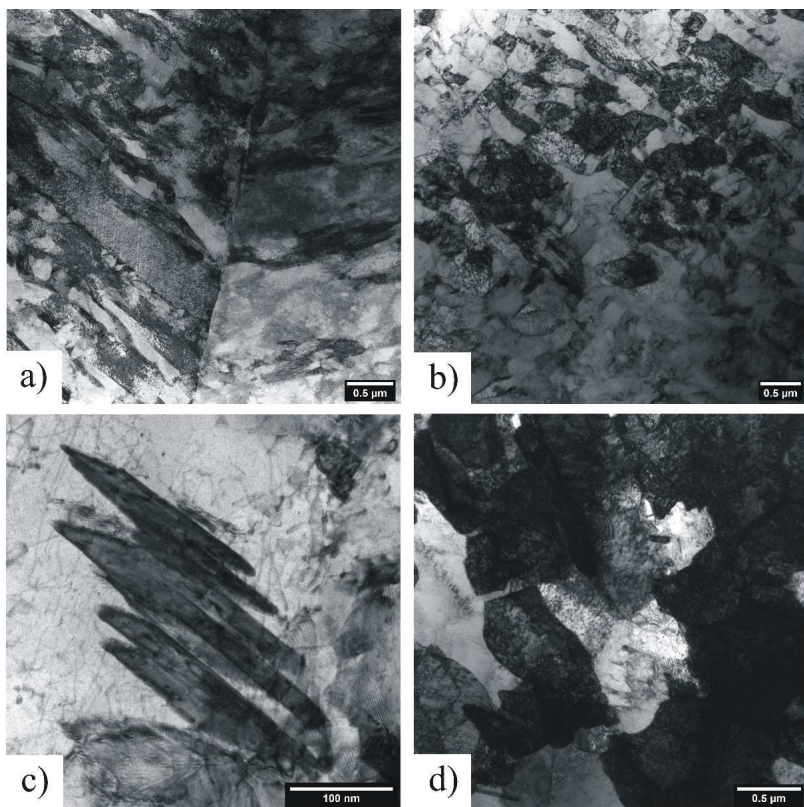


Abbildung 91: TEM-Aufnahmen von X2-9 a, c) in Referenzzustand und b, d) vorbelasteter Zustand.

Obwohl sich die beiden untersuchten Edelstähle X2-12 und X2-9 in ihrer Legierungszusammensetzung nur durch eine Differenz von 3,3 % im Nickelgehalt unterscheiden, zeigen sie ein gänzlich unterschiedliches Ermüdungsverhalten und stark differierende Wasserstoffanfälligkeit. Beide Edelstähle neigen zu einer verformungsinduzierten Martensitbildung, wobei diese durch die geringere Stapelfehlerenergie bei dem X2-9 deutlich ausgeprägter zu beobachten ist. Bei beiden Edelstählen konnte keine von dem Wasserstoffgehalt abhängige Änderung des Martensitgehaltes nachgewiesen werden.

Dies steht nicht in Widerspruch zu einer Absenkung der Stapelfehlerenergie durch Wasserstoff. Auch Murakami [5] beobachtete erst bei sehr hohen Wasserstoffgehalten (70 wppm), welche deutlich über den hier eingebrachten liegen (maximal 40 wppm), eine Verminderung der Martensitbildung. Bei mittleren Wasserstoffgehalten konnte Murakami eine starke Martensitbildung und einen durch Wasserstoff beschleunigten Rissfortschritt zeigen. Wie in Kapitel 5.2.1 dargelegt, konkurrieren hier zwei gegensätzlichen Mechanismen. Der anwesende Wasserstoff reduziert die Stapelfehlerenergie γ_{SF} und erhöht damit die Möglichkeit zur Martensitbildung. Auf der anderen Seite führen Wasserstoffmechanismen wie der HELP-Mechanismus zu einer Lokalisierung der plastischen Verformung und damit zur insgesamt geringeren Martensitbildung.

Der Einfluss von Wasserstoff auf die Risswachstumsrate ist bei dem X2-9 ausgeprägter, da er wie dargestellt zu einer stärkeren α' -Martensitbildung neigt. Hierdurch kann durch den höheren Diffusionskoeffizienten des Martensits zusätzlicher Wasserstoff an die Risspitze gelangen und ein schnelleres Risswachstum resultiert. Im Rahmen der Ergebnisdiskussion der Rissinitiierung (siehe Kapitel 5.1.1) des X2-12 und X2-9 wurde bereits ausführlich auf die Martensitbildung während der zyklischen Belastung eingegangen. In der folgenden Diskussion soll darauf aufbauen der Einfluss der Martensitbildung auf die Ermüdungsrissausbreitung charakterisiert werden.

Da sich zwischen dem X2-12 und X2-9 signifikante Unterschiede in der Martensitumwandlung zeigen, lässt sich der Schluss ziehen, dass die Martensitbildung einen erheblichen Einfluss auf die wasserstoffinduzierte Schädigung nimmt. Dazu steht die bei vorbeladenen sowie bei Referenzproben des X2-9 ähnliche Martensitbildung in keinem Widerspruch. Der in vorbeladenen Proben gebildete Martensit lässt den Wasserstoff durch die höheren Diffusionsraten deutlich schneller in Bereiche hoher Spannungen diffundieren und fördert dort mithilfe des wirkenden, versetzungsbasierten HELP-Mechanismus einen schnelleren Rissfortschritt. Der HELP-Mechanismus wird ebenfalls in der sich ausbildenden Gleitbandmorphologie beobachtet, welche sich durch Wasserstoff lokal begrenzt in einem höheren Austritt aus der Probenoberfläche äußert.

Einen starken Einfluss von Wasserstoff lassen ebenfalls die Ergebnisse der Indentierungsversuche erkennen, welche eine erhöhte Versetzungsaktivität, korrelierend zum HELP-Mechanismus, aufzeigen. Dies führt zu lokalisierten Verformungsvorgängen im Nanobereich, was ebenfalls in den TEM-Aufnahmen beobachtet wurde. Die TEM Aufnahmen erklären zudem die beobachteten Unterschiede in der Rissmorphologie (siehe Abbildung 92). Die Risse in X2-12 Proben verlaufen direkt nach der Rissinitiiierung wasserstoffinduziert alternierend, während sie in X2-9 Proben unabhängig von Wasserstoff alternieren.

Bei den X2-12 Proben stimmen die Ergebnisse der Indentierungsversuche und die TEM-Ergebnisse überein und lassen eine Kombination aus lokal erhöhter Plastifizierung und erhöhter Versetzungsbeweglichkeit vermuten. Die X2-9-Legierung weist darüber hinaus eine signifikante Zunahme der Versetzungsmobilität in den Indentierungsversuchen auf, was ebenfalls ein sehr starker Indikator für den HELP-Mechanismus ist. Die TEM-Ergebnisse zeigen jedoch keine modifizierte Versetzungsstruktur, die durch den HELP-Mechanismus analog zu X2-12 erklärt werden könnte. Das Gefüge vor der Riss Spitze wird von der Phasenumwandlung dominiert, da die Stapelfehlerenergie im Vergleich zu dem X2-12 deutlich niedriger ist. Der gebildete Martensit beschleunigt die Diffusion des Wasserstoffs zur Riss Spitze. Dort wirkt sich der bei den Indentierungsversuchen beobachtete HELP-Mechanismus aus, der aufgrund einer stark erleichterten Versetzungsbewegung zu einem schnelleren Risswachstum führt.

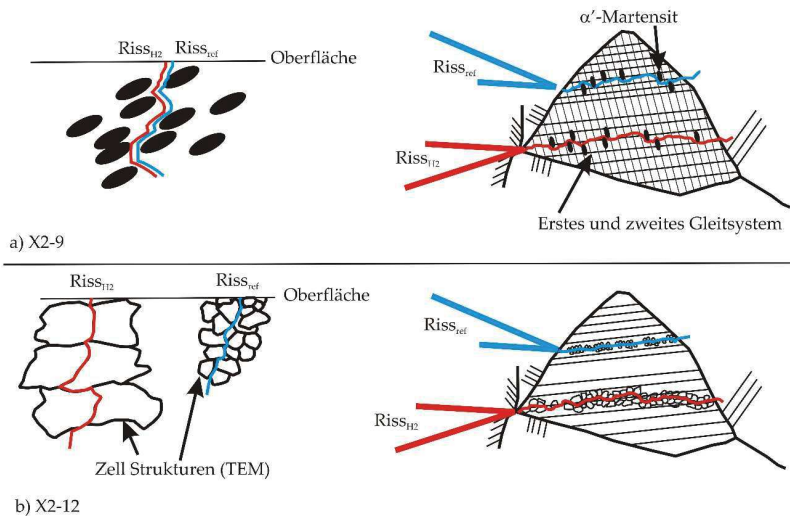


Abbildung 92: Schematische Darstellung verschiedener Zellstrukturen und der daraus resultierenden Rissausbreitung in Referenz (rot markiert)- und Wasserstoffproben (blau markiert) des a) X2-9 und b) X2-12.

Rissinitiiierung durch definiert eingebrachte Kerben

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Versuchsreihen wurden Proben aus X2-9 mit zuvor eingebrachten Kerben ermüdet. Diese Versuchsreihen (1 Hz, RT, siehe in Kapitel 4.2.1) wurden an wasserstoffbeladenen (26 wppm) und unbeladenen Referenzproben durchgeführt, welche jeweils durch die in Kapitel 3.3.1.2 beschriebene Probenpräparation scharf bzw. rund gekerbt wurden. Die Spannungsamplitude σ_a betrug bei allen Proben $\Delta\sigma_a=430$ MPa. In Abbildung 54 ist zu erkennen, dass Risse in rund gekerbten Referenzproben in einem ähnlichen Zyklensbereich initiieren wie Risse in ungekerbten, vorbeladenen Proben. Dies lässt schlussfolgern, dass eine Wasserstoffvorbeladung einen ähnlich schädigenden Einfluss wie rund eingebrachte Kerben aufweisen.

Die gekerbten Referenzproben weisen eine starke Empfindlichkeit gegenüber der eingebrachten Kerbgeometrie (rund, spitz) auf. Diese äußert sich in einer deutlich

früheren Rissinitiierung und zu höheren Risswachstumsraten bei scharf gekerbten Proben. Eine Lokalisierung der zyklischen plastischen Verformung an scharfen Kerben kann die frühere Rissinitiierung begünstigen.

Der Vergleich der rund gekerbten Proben zeigt eine sehr viel frühere, wasserstoffinduzierte Rissinitiierung im Fall der vorbeladenen Ermüdungsproben. Des Weiteren konnte in rundgekerbten Referenzproben eine multiple Rissinitiierung im Kerbgrund beobachtet werden. Dies lässt sich durch eine größer ausgeprägte plastische Zone erklären. Im Gegensatz dazu bilden vorbeladene Proben nur einen Riss im Kerbgrund, was auf eine Lokalisierung der plastischen Verformung zurückgeführt werden kann. Die frühere Rissinitiierung kann anders als bei den ungekerbten Proben ohne eine Einwirkung einer Martensitbildung erklärt werden. Bei gekerbten Proben ist die lokale Spannung im Kerbgrund bereits so erhöht, dass die Diffusionszeit von Wasserstoff nicht ausreicht, um bis zur detektierten Rissinitiierung weiteren Wasserstoff zur lokalen Spannungsüberhöhung zu transportieren. Zusammen mit der Lokalisierung der plastischen Verformung (HELP-Mechanismus) und der daraus resultierenden Spannungsüberhöhung kommt es durch eine wasserstoffinduzierte Dekohäsion der Bindungen (HEDE-Mechanismus) zur Rissinitiierung. Bei scharf gekerbten Proben zeigt sich ebenfalls eine durch Wasserstoff begünstigte, frühere Rissinitiierung, wobei der Unterschied zu Referenzproben weniger signifikant ausfällt wie bei rund gekerbten Proben.

Die beobachteten Risse wachsen, abgesehen von rund gekerbten Referenzproben, unabhängig von einer Wasserstoffvorbeladung und der Kerbform mit ähnlichen Rissfortschritten. Dies spricht für eine generell lokale Spannungsüberhöhung, welche auch ohne Wasserstoff zu hohen Rissfortschritten führt. Demnach scheint der Wasserstoffeinfluss mit steigenden ΔK -Werten an Einfluss zu verlieren.

Um den Effekt der ähnlichen Risswachstumsraten abzubilden, wird im Folgenden auf die Abbildung 93 eingegangen. Diese stellt die Risswachstumsergebnisse in der Auftragung der Risswachstumsrate da/dN über den Spannungsintensitätsfaktor ΔK zusammen. Dabei werden die Ergebnisse der gekerbten Proben mit denen der ungekerbten Proben (Kurven ohne Markierungen) aus vorangegangenen Versuchen verglichen. Diese Darstellung der

Risswachstumskurven unterstützt die zuvor beschriebenen Ergebnisse des Risswachstums in gekerbten Proben dahingehend, als dass die Risswachstumsraten aller Risse auf einem ähnlich hohen Niveau verlaufen, ohne dass starke Einbrüche der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet werden. Als einziges stechen die ungekerbten Referenzproben heraus, deren Risswachstumsraten deutlich niedriger liegen und deren Risswachstum teilweise zum Erliegen kommt. Des Weiteren zeigt eine der rund gekerbten Proben ein oszillierendes Risswachstumsverhalten, wie es bei den ungekerbten Proben beobachtet wurde. Der eingebrachte Vergleich zu den ungekerbten Proben zeigt auf, dass durch den Wasserstoff natürlich initiierte Risse ein ähnliches Risswachstumsverhalten besitzen wie rund gekerbte Referenzproben.

In der Literatur finden sich zwar Beispiele für eine Charakterisierung eines Wasserstoffeffektes mittels gekerbter Proben [5, 200, 248], allerdings keine Untersuchungen, in denen das Ermüdungsverhalten in gekerbten mit dem in ungekerbten Proben verglichen wird. So untersuchte Murakami et al. [200] zwei Edelmärkte (SUS304 und SUS316) mittels vorgekerbter Proben (Kerbform: eingebrachte Bohrung), wobei ein signifikanter Anstieg der Risswachstumsgeschwindigkeit durch Wasserstoff beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 94). Dabei ziehen sie den Schluss, dass die wasserstoffinduzierte Beschleunigung der Risswachstumsgeschwindigkeit maßgeblich mit der Menge an gebildeten Martensits korreliert.

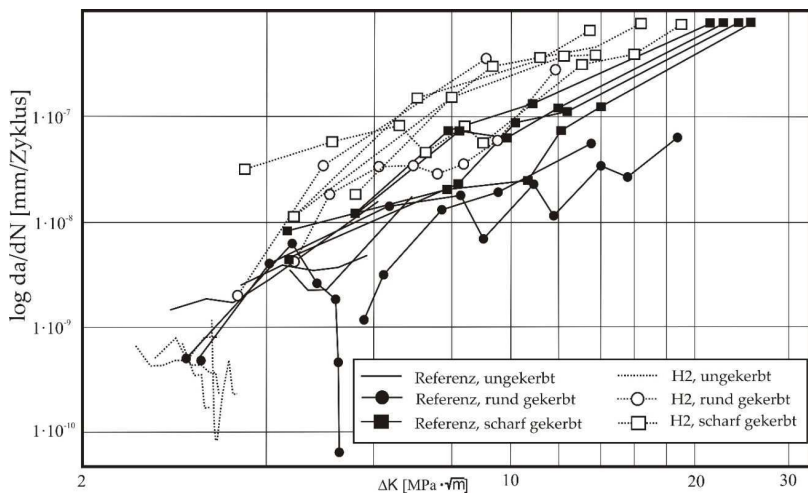


Abbildung 93: Gegenüberstellung der Risswachstumsraten da/dN über ΔK , gemessen an vorbelasteten Proben (gepunktet) und Referenzproben (schwarz) des X2-9.

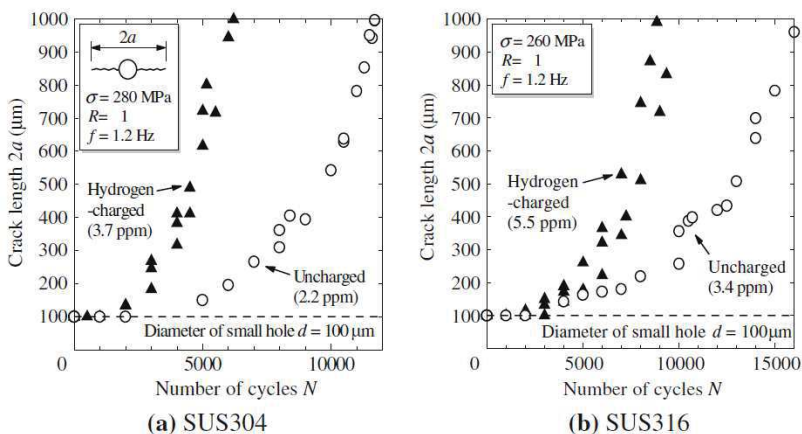


Abbildung 94: Vergleich des Risswachstumsverhaltens unter dem Einfluss von Wasserstoff a) SUS304, $\Delta\sigma_a = 280$ MPa, $R=1$ und b) SUS316 $\Delta\sigma_a = 280$ MPa, $R=1$ [200].

5.2.2 Martensitischer Edelstahl

Um den Einfluss von Wasserstoff auf das Ermüdungsverhalten des martensitischen X3 zu charakterisieren, wurden Ermüdungsversuche auf der servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Dazu wurden unbeladene Proben sowohl in einer Laborluftatmosphäre als auch im Vakuum ($3,4 \cdot 10^{-5}$ mbar) ermüdet und das Risswachstum mittels Fernfeldmikroskop beobachtet. Die untersuchten Referenzproben wiesen nach der Präparation einen Grundwasserstoffgehalt von ca. 2 wppm auf. Der Wasserstoffgehalt der vorbeladenen Proben lag bei etwa 4-5 wppm. Die Abbildung 56 zeigt den Einfluss einer Atmosphäre und des Wasserstoffs auf die Risswachstumskurven des X3. Die Betrachtung der Rissinitiierungszyklen zeigt ein deutliches Bild des rissbegünstigenden Einflusses des internen Wasserstoffs. Bei ca. 10.000 Zyklen haben fast alle Referenzproben und die vorbeladenen Proben an Luft Risse gebildet. Erste Risse in den Vakuumproben beginnen ca. 10.000-15.000 Zyklen später. Für die Diskussion bezüglich der Rissinitiierung sei auf das Kapitel 5.1.2 verwiesen.

Die Risswachstumsraten, welche mit untersuchten Einflussparameter (Vakuum, Laborluft, Vorbeladung) aufgenommen wurden, zeigen deutliche Unterschiede. Bereits der Wechsel der unbeladenen Referenzproben von Vakuum zu einer Laborluftatmosphäre führt zu einem schnelleren Rissfortschritt. Dies lässt sich damit erklären, dass in Vakuum die ein- und austretenden Gleitbänder wieder miteinander verschweißt werden. Im Gegensatz dazu kommt es in der Laborluftatmosphäre zu einer Belegung der Gleitbänder mit Atmosphärenbestandteilen, welche das Wiederverschweißen [72, 73] verhindern. Damit werden diese Gleitbänder zu Mikrokerben und fördern neben der früheren Rissinitiierung auch den schnelleren Rissfortschritt. Dass die unterschiedlichen Versuchsfrequenzen (0,1 Hz zu 1 Hz) innerhalb einer kleinen Streuung keine signifikanten Unterschiede in den Risswachstumskurven aufweisen, kann mit dem geringen Unterschied der Versuchsfrequenz erklärt werden. Für deutliche Unterschiede müsste die Frequenz um mehrere Größenordnungen geändert werden, sodass der Wasserstoff entweder durch länger geöffnete Transportwege einfacher zu lokalen Spannungsüberhöhungen transportiert werden kann, oder dieser Transport vollständig unterdrückt wird.

Matsuo et al. [256] untersuchten an einem duktilen Stahlguss vom Typ JIS-FCD450 die Frequenzabhängigkeit des Wasserstoffeinflusses und fanden signifikante Unterschiede in der Risswachstumsrate, abhängig von der Versuchsfrequenz. Allerdings waren hierfür Versuche mit Frequenzen über mehrere Größenordnungen (1 Hz zu 0,01 Hz) notwendig, um diesen Unterschied zu erfassen. Matsuo et al. begründen diese Beobachtung mit dem länger gedehnten Metallgitter und der damit möglichen, höheren Wasserstoffkonzentration an der Riss Spitze.

Die Risswachstumsgeschwindigkeit an Laborluft wird durch eine Vorbelastung mit Wasserstoff nochmals gesteigert. Dabei erreichen Risse in Referenzproben eine Länge von ca. 400 μm erst bei der 2,5-fachen Zyklenzahl der wasserstoffbeladenen Proben. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch Nagumo et al. [240] bei Umlaufbiegeversuchen mit zwei verschiedenen hochfesten, martensitischen Edelstähle. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Wasserstoffbelastung die Ermüdungslbensdauer des Werkstoffes durch eine Erhöhung der Defektdichte drastisch reduziert. Auch Sattler [8] untersuchte die Unterschiede der Ermüdungseigenschaften von unbeladenen Proben in Helium und Wasserstoff (jeweilige Reinheit 6,0, Druck 10 MPa) des hier vorgestellten Edelstahl X3 (siehe Abbildung 95). Schauer [195] fand bei der Untersuchung des martensitischen Edelstahls X4CrNiMo16-5-1 eine deutliche Reduzierung der Lebensdauer durch Wasserstoff. Dabei verglich er beladene Proben, welche in 1 MPa Wasserstoffgas ermüdet wurden, mit unbeladenen Referenzproben an Laborluft. Er erklärt diese Beobachtung unter anderem mit der Rekombination von Wasserstoff an nichtmetallischen Einschlüssen während der elektrochemischen Vorbelastung. In Folge dieser Vorbelastung führt der molekulare Wasserstoff zu einer Erhöhung des internen Drucks, welcher den Rissfortschritt begünstigt. Diese Argumentation orientiert sich an der in Kapitel 2.3.8 vorgestellten Drucktheorie.

Der durch Wasserstoff beschleunigte Rissfortschritt lässt sich, wie in Kapitel 5.1.2 ausgeführt, sowohl durch versetzungsbasierte Wasserstoffmechanismen (HELP) als auch durch wasserstoffinduzierten Dekohäsion (HEDE) erklärt werden. So kann sowohl die Akkumulation vieler kleiner, durch Wasserstoff begünstigte Versetzungsbewegungen als auch Wasserstoffanlagerungen an den lokalen Spannungsüberhöhungen zu einem schnellen Risswachstum führen.

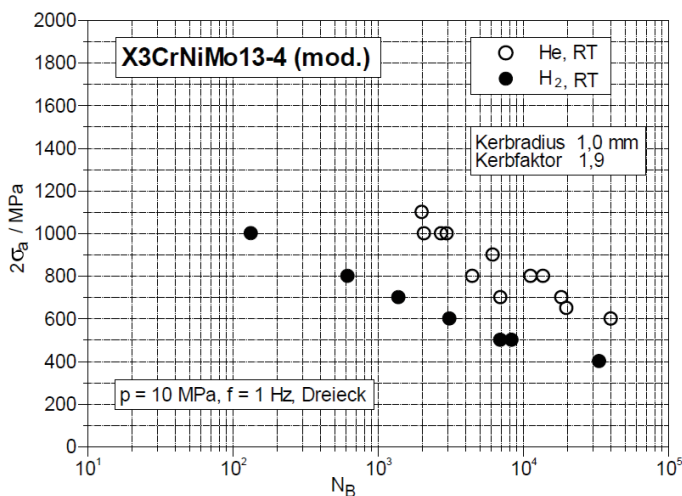


Abbildung 95: Bruchlastwechselzahl N_B in Druckhelium und -wasserstoff (10 MPa) bei RT für den Werkstoff X3 (X3CrNiMo13-4), $R=0,1$ [8].

Einfluss einer elektrochemischen Vorbeladung auf die Ermüdungseigenschaften des X3

Die X3 Versuchsreihen wurden durch die Variable einer elektrochemischen Vorbeladung (siehe Kapitel 3.3.3.2) ergänzt, um den Einfluss verschiedener Methoden zur Wasserstoffvorbeladung zu charakterisieren. Die Abbildung 57 stellt den Wasserstoffgehalt der untersuchten Proben als integralen Wert unter den Ausgaskurven dar und gibt Auskunft über das Ausgasverhalten beim Aufheizen der Probe. Dabei ist zu beachten, dass diese Grafik nicht den Gesamtwasserstoffgehalt (wppm) darstellt; um diesen zu berechnen, muss das jeweilige Probengewicht mitberücksichtigt werden. Dieser so ermittelte Gesamtwasserstoffgehalt liegt für beide dargestellten Proben bei 5 wppm. Eine mögliche Erklärung für den Peak in der Aufheizkurve der gasbeladenen Probe im Vergleich zu der elektrochemisch beladenen Probe ist, dass durch die elektrochemische Beladung weniger Wasserstoff diffusibel eingelagert wird.

Die Rissausbreitungsergebnisse der unterschiedlich beladenen X3 Ermüdungsproben werden durch die Abbildung 58 dargestellt und dabei mit zuvor untersuchten, unbeladenen Referenzproben verglichen. Dabei fällt im Vergleich zu den Referenzproben die deutlich frühere Rissinitiation und die bei allen vorbeladenen Proben höhere Risswachstumsrate auf. Werden die unterschiedlich stark elektrochemisch beladenen Proben untereinander verglichen (5 wppm und 3 wppm), so weisen die stärker vorbeladenen Proben eine deutlich höhere Risswachstumsrate auf. Die Risswachstumskurven der gasbeladenen Proben liegen trotz des Gesamtwasserstoffgehaltes von 5 wppm zwischen denen der beiden unterschiedlich elektrochemisch beladenen Zuständen. Bis zu einer Risslänge von ca. 200 μm wachsen die Risse in den schwächer elektrochemisch vorbeladenen Proben (3 wppm) ähnlich schnell wie die gasbeladenen Proben. Das ab dieser Risslänge beschleunigte Risswachstum der elektrochemisch beladenen Proben steht im Einklang mit dem in Abbildung 57 dargestellten Ausgasverhalten der Proben. Während der eher diffusibel eingelagerte Wasserstoff während der Ermüdungsversuche aus den gasbeladenen Proben ausdiffundieren kann, liegt bei den elektrochemisch beladenen Proben weiterhin ausreichend Wasserstoff eingelagert vor und führt so an der Risspitze weiterhin für einen durch Wasserstoff begünstigten, schnellen Rissfortschritt durch eine Dekohäsion (HEDE).

Rissmorphologie der Ermüdungsproben

In Kapitel 4.2.2 werden in Abbildung 59 die unterschiedlichen Rissmorphologien der untersuchten Ermüdungsproben dargestellt. Die mikrostrukturelle Rissinitiation (siehe Kapitel 5.1.2, Abbildung 48) in X3 Proben, unabhängig von der Atmosphäre und einer Vorbeladung, findet in ehemaligen Austenitkorgrenzen statt. In mehreren vorbeladenen Proben wurde beobachtet, dass die Risse an ehemaligen Tripelpunkten der Austenitkorgrenzen initiierten. Die beobachteten Rissverläufe in fast allen Ermüdungsproben verliefen entlang von ehemaligen Austenitkorgrenzen oder entlang von Martensitnadelgrenzen durch ehemalige Austenitkörner (siehe Abbildung 59). Zusätzlich wurden Rissverläufe in vorbeladenen Proben beobachtet, die sowohl ehemalige Austenitkörner als auch Martensitnadeln durchquerten (siehe Abbildung 96).

Dies ist ein sehr energieaufwendiges und untypisches Verhalten, welches in Referenzproben nicht beobachtet werden konnte. Des Weiteren ist eine starke Verzweigung des Rissverlaufs zu erkennen. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass Wasserstoff die notwendige Spannung zur Durchquerung des Risses von Martensitnadeln in starkem Maße herabsetzt. Rementeria et al. [257] untersuchten nanostrukturierte bainitische Stähle, welche ebenfalls eine dem Martensit ähnliche Mikrostruktur mit ehemaligen Austenitkorngrenzen aufweisen. Hierbei konnten sie nachweisen, dass der Rissverlauf an den Nanokorngrenzen (ähnlich den Martensitblockgrenzen, siehe Abbildung 97) abgelenkt wurde, ohne diese zu durchlaufen. Diese Beobachtung unterstützt die zuvor beschriebene Annahme, dass Risse energetisch günstiger entlang von Martensitnadelgrenzen verlaufen und Wasserstoff die Hemmschwelle zum Durchlaufen des Risses der Martensitnadeln herabsetzt.

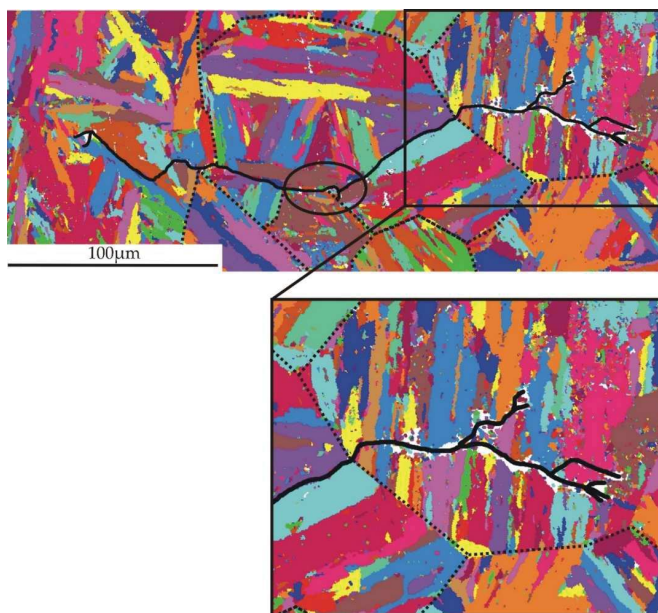


Abbildung 96: Exemplarischer Rissverlauf in einer vorbeladenen X3-Probe.

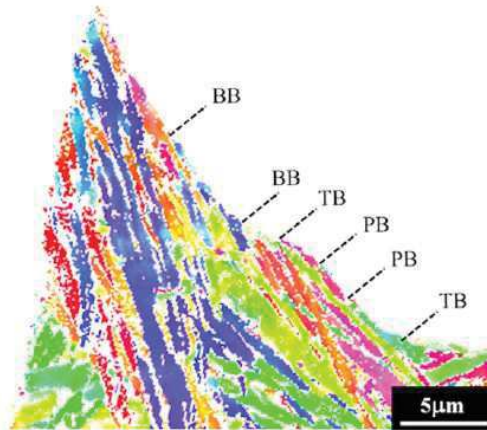


Abbildung 97: Analyse des Risspfades entlang von Blockgrenzen in einem nanostrukturierten Bainit; BB: Blockgrenze, TB: Zwillingsgrenze, PB: Paketgrenze [257].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Da erneuerbare Energien und die nachhaltige Energienutzung immer wichtiger werden, bietet die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger vielversprechende Vorteile für mobile und stationäre Anwendungen. In diesen Bereichen werden häufig rostfreie Stähle eingesetzt, die prinzipiell zur Wasserstoffversprödung neigen. Um eine sichere Dimensionierung von Bauteilen für diese Anwendungen zu gewährleisten, ist es notwendig, die wasserstoffinduzierten Veränderungen der Werkstoffeigenschaften, insbesondere im Hinblick auf das Ermüdungsverhalten, zu charakterisieren. In der Literatur wird seit langem diskutiert, welcher während der Ermüdung der dominierende Wasserstoffmechanismus ist. Dabei werden Mechanismen unterschieden, die z.B. auf der lokal erhöhten Plastizität durch Wasserstoff (HELP) oder einer wasserstoffinduzierten Dekohäsion von Bindungen sowie Korn- und Phasengrenzen (HEDE) basieren. Dabei werden ebenfalls hybride Mechanismen diskutiert, oder das Auftreten verschiedener Mechanismen zu unterschiedlichen Stadien der Ermüdungsschädigung.

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung der Ermüdungseigenschaften unter dem Einfluss von Wasserstoff während der Rissinitiation und Kurzrisssausbreitung. Da die Lebensdauer stark von der Kurzrisssausbreitung dominiert werden kann [7], empfiehlt sich gerade für zyklisch hoch belastete Bauteile in Kontakt mit Wasserstoff eine detaillierte Kenntnis über dessen Einfluss auf die Ermüdungseigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Edelstähle spannungskontrolliert zyklisch verformt und der Einfluss von Wasserstoff auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierfür wurden zwei sich durch ihren Nickelgehalt unterscheidende, metastabile austenitische Stähle (X2CrNi19-9 und X2CrNi19-12) sowie ein rein martensitischer Stahl (X3CrNiMo13-4) untersucht, wobei mit Wasserstoff vorbelastete Proben mit entsprechenden unbelasteten Proben als Referenz verglichen wurden. Die beiden austenitischen Edelstähle neigen zu verformungsinduzierter Martensitbildung während der Ermüdung, wobei der X2-9 durch seinen geringeren Nickelgehalt instabiler ist und damit mehr Martensit bilden kann.

Neben *in-situ* Ermüdungsversuchen mit einer Miniaturprüfmaschine wurden mit Wasserstoff vorbeladene Proben und unbeladene Proben auch mit einer konventionellen servohydraulischen Universalprüfmaschine zyklisch verformt. Skalenübergreifend wurden mittels Mikro- und Nanoindentierungsversuchen das Verfestigungspotential und der Wasserstoffeinfluss auf die Versetzungsbewegungen der verschiedenen Werkstoffe untersucht. Die Analyse der Ermüdungsergebnisse erfolgte sowohl mittels konfokaler Lasermikroskopie, als auch mit Hilfe des Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rissmorphologie und Rissausbreitung mit abnehmendem Nickel- und zunehmenden Martensitgehalt eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber der Anwesenheit von Wasserstoff zeigt. Bei den X2CrNi19-12-Proben wird die Rissausbreitungsgeschwindigkeit innerhalb einer starken Streuung kaum durch den anwesenden Wasserstoff beeinflusst. Mit einem niedrigen Nickel- und höheren Martensitgehalt ist der X2CrNi19-9 wesentlich anfälliger gegenüber Wasserstoff. So beeinflusst der anwesende Wasserstoff die Rissausbreitungsgeschwindigkeit deutlich. Beiden austenitischen Edelstählen gemein ist die Veränderung der Rissinitiationsorte und der Gleitbandmorphologie durch Wasserstoff. Bei Referenzproben findet die Rissinitiation an Gleitbändern und Korngrenzen statt, während bei mit Wasserstoff vorbeladenen Proben die Rissinitiation an großen mikrostrukturellen Defekten wie Korngrenzen-Tripelpunkten auftritt. Dies kann schließlich durch den HEDE-Mechanismus erklärt werden kann.

Der mittels konfokaler Lasermikroskopie ermittelte, durchschnittliche Abstand zwischen den Gleitbändern beträgt in vorbeladenen Proben ca. $4,7\text{ }\mu\text{m}$, während die Gleitbänder in Referenzproben nur $1,92\text{ }\mu\text{m}$ auseinanderliegen. Die minimale Höhe der Gleitbänder bleibt identisch, allerdings werden die höchsten Gleitbänder in den vorbeladenen Proben im Vergleich zu den Referenzproben höher ausgebildet ($0,14\text{ }\mu\text{m}$ zu $0,08\text{ }\mu\text{m}$). Dieses Ergebnis wurde durch Messungen der Gleitbandabstände in unterschiedlichen Beladungszuständen auch im Transmissionselektronenmikroskop bestätigt.

Der Einfluss verschiedener Kerbgeometrien auf das Ermüdungsverhalten konnte an dem X2-9 ebenfalls dokumentiert werden. So äußert sich der Wasserstoffeinfluss bei

rundgekerbten Ermüdungsproben in Form einer deutlich früheren Rissinitiation gegenüber entsprechenden Referenzproben. Daneben zeigt sich in rundgekerbten Referenzproben eine multiple Rissinitiation im Kerbgrund. Im Gegensatz dazu bilden vorbeladene Proben nur einen Riss im Kerbgrund, was auf eine Lokalisierung der plastischen Verformung zurückgeführt und auf einen dominierenden HELP-Mechanismus hinweist. Scharf gekerbte Proben zeigen unabhängig von ihrem Beladungszustand sehr früh eine hohe Risswachstumsrate, wodurch der Wasserstoff hier einen geringeren Einfluss auf die Ermüdungseigenschaften ausübt.

Die martensitischen X3CrNiMo13-4-Proben zeigen in ihrem Risswachstumsverhalten unter den in dieser Arbeit untersuchten Stählen den größtmöglichen Einfluss von Wasserstoff. Mit Wasserstoff vorbeladene Proben weisen eine deutlich höhere Risswachstumsrate und eine deutlich geringere Neigung zu oszillierenden Risswachstumskurven auf.

Die Ergebnisse der Indentierungsversuche verdeutlichen eine wasserstoffinduzierte Zunahme der Festigkeit in Kombination mit einer Abnahme des Verfestigungspotentials der Werkstoffe. Zusätzlich zeigen die Ermüdungsversuche mittels Nanoindentierung eine erhöhte Versetzungsbeweglichkeit, die durch den Wasserstoff verursacht wurde. Es wurde eine lokal erhöhte Plastizität beobachtet, was zu der Annahme führt, dass der HELP-Mechanismus die Versetzungsmobilität in vorbeladenen Proben erhöht. Dies unterstützt die zuvor beschriebenen Ermüdungsergebnisse, bei denen z.B. stärker und lokaler ausgebildete Gleitbänder durch eine wasserstoffinduzierte, lokal erhöhte Plastizität (HELP) erklären lassen.

Im Hinblick auf die TEM-Untersuchungen ist der offensichtlichste Unterschied zwischen Referenz- und vorbeladenen X2CrNi19-12-Proben der Unterschied in der Zellgröße vor der Risspitze. Vorbeladene Proben bilden aufgrund der wasserstoffinduzierten Versetzungsmobilität und der lokalen Plastizität viel gröbere Zellstrukturen, was die Funktionsweise des HELP-Mechanismus widerspiegelt. Sowohl der Referenz- als auch der vorbeladene Zustand des X2CrNi19-12 dokumentierten, dass die Rissmorphologie durch die Zellstruktur beeinflusst wird. Die Risse wachsen entlang der Zellgrenzen, wodurch gröbere Zellen zu dem charakteristisch alternierenden Rissverlauf in

vorbeladenen Proben führen. Im Vergleich dazu rufen die in Referenzproben kleiner ausgebildeten Zellstrukturen eine nahezu geradlinigen Rissmorphologie hervor. Die X2CrNi19-9-Proben zeigten keine eindeutigen Unterschiede in der Mikrostruktur vor den Rissspitzen als Folge einer Wasserstoffvorbeladung. Das dominierte Risswachstum wird sowohl bei den Referenz- als auch bei den vorbeladenen Proben maßgeblich durch die martensitische Phasenumwandlung bestimmt. In Folge der vor der Rissspitze gebildeten krz-Struktur erhöhte sich lokal die Wasserstoffdiffusivität, was bei den vorbeladenen Proben zu einer beschleunigten Aktivierung des HELP-Mechanismus vor der Rissspitze führt, wodurch das Risswachstum beschleunigt wird. Die in beiden Beladungszuständen beobachtete alternierende Rissmorphologie lässt sich durch das Ablenken der Rissspitze an dem sich bildenden Martensit erklären.

Die in dieser Arbeit sowie in der Forschungsarbeit von Martina Schwarz [251] generierten Ergebnisse werden in einem auf der Randlementemethode basierenden Simulationsmodell [237] genutzt, um die vorherrschenden Wasserstoffmechanismen durch Simulationsergebnisse zu erforschen. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass das entwickelte Simulationsmodell in der Lage ist, die experimentell beobachtete Rissmorphologie und das Risswachstumsverhalten in metastabilen austenitischen Edelstahl vorherzusagen und damit die vorgeschlagenen Ansätze zur Beschreibung der Kurzzrissausbreitung zu validieren. Die Simulationsergebnisse in vorbelasteten Proben unterstützen unter anderem die Annahme, dass der HELP-Mechanismus während des Kurzzrisswachstums eine entscheidende Rolle spielt. Durch die Weiterentwicklung des Simulationsmodells anhand von realen Versuchsergebnisse können Gefüge ohne vorherige Experimente hinsichtlich ihrer Wasserstoffanfälligkeit untersucht werden. Dabei kann unter anderem die Korngröße und auch die Neigung zur Bildung von Martensit während der Ermüdung als Parameter in die Simulation eingehen und so ein Gefüge entwickelt werden, welches eine geringere Anfälligkeit gegenüber Wasserstoff besitzt.

In Bezug auf weitere experimentelle Charakterisierungen der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe sollte der Schwerpunkt zukünftig auf der Analyse der Rissinitiation und der Kurzzrissausbreitung liegen. Dabei können Methoden zur genauen

Detektion von gelöstem Wasserstoff im Gefüge, wie die Hydrogen Microprint Technique (HMT) mit Silberbromid, als Indikator für wirkende Wasserstoffmechanismen genutzt werden [258]. Auch Digital Image Correlation (DIC) kann genutzt werden, um die durch Wasserstoff beeinflusste plastische Zone vor der Riss Spitze zu detektieren.

Um verschiedene Beladungszustände besser miteinander vergleichen und dabei die Unsicherheiten durch unterschiedliche Mikrostrukturen vermeiden zu können, können die Versuche mit gezieltem Parameterwechsel ausgeführt werden. Zum Beispiel können Risse zunächst in unbeladenen Proben initiiert werden, um dann ein und dieselbe Probe mit Wasserstoff vorzubeladen und weiter zyklisch zu verformen. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass probenspezifische Unterschiede durch Variation der Zusammensetzung, Wärmebehandlung etc. die Vergleichbarkeit der Beladungszustände beeinflusst.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Weider, M., Metzner, A. u. Rammner, S.: Das Brennstoffzellen-Rennen: Aktivitäten und Strategien bezüglich Wasserstoff und Brennstoffzelle in der Automobilindustrie. Discussion paper SP III 2004-101. WZB Berlin Social Science Center 2004
- [2] Lynch, S. P.: Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion Reviews* **30** (2012), S. 1107
- [3] San Marchi, C., Michler, T., Nibur, K. A. u. Somerday, B. P.: On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010), S. 9736–9745
- [4] Yagodzinski, Y., Saukkonen, T., Andronova, E., Rissanen, L. and Hänninen, H.: Hydrogen-induced cracking of metastable austenitic stainless and high-strength carbon steels. Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference. ASME Press, New York, 2008, S. 123–130
- [5] Murakami, Y., Kanezaki, T. u. Mine, Y.: Hydrogen effect against hydrogen embrittlement. *Metallurgical and Materials Transactions A* **41** (2010), S. 2548–2562
- [6] Skipper, C., Leisk, G., Saigal, A. u. San Marchi, C.: Effect of internal hydrogen on fatigue strength of type 316 stainless steel. Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference. ASME Press, New York, 2008, S. 139–146
- [7] Kupp, U.: Mikrostrukturelle Aspekte der Rissinitiierung und -ausbreitung in metallischen Werkstoffen, Universität Siegen, Habilitationsschrift 2004
- [8] Sattler, E.: Ermüdungsverhalten artverschiedener Stähle und einer Mischverbindung. Abschlussbericht Vorhaben 932, AVIF-Nr. A246, Heft R544-2008, Heft R552-2010. 2008

- [9] Bergmann, W. (Hrsg.): Werkstofftechnik 1. Grundlagen; struktureller Aufbau von Werkstoffen; metallische Werkstoffe; Polymerwerkstoffe; nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2013
- [10] Rösler, J., Harders, H. u. Bäker, M.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2012
- [11] Hornbogen, E. u. Warlimont, H.: Metalle. Springer, Berlin Heidelberg, 2016
- [12] Zener, C. M.: Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago: University of Chicago Press 1948
- [13] Ledbetter, H. M., Frederick, N. V. u. Austin, M. W.: Elastic-constant variability in stainless-steel 304. *Journal of Applied Physics* **51** (1980), S. 305–309
- [14] Ledbetter, H. M.: Predicted monocrystal elastic constants of 304-type stainless steel. *Physica B+C* **128** (1985), S. 1–4
- [15] Kim, S. A. u. Johnson, W. L.: Elastic constants and internal friction of martensitic steel, ferritic-pearlitic steel, and α -iron. *Materials Science and Engineering A* **452-453** (2007), S. 633–639
- [16] Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage. Springer, Berlin Heidelberg, 2007
- [17] Haasen, P. (Hrsg.): Plastische Verformung und Verfestigung, Verformungsgefüge und Bruch, Bd. 13. Springer, Berlin Heidelberg, 1994
- [18] Christ, H.-J.: Wechselverformung von Metallen. Zyklisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Mikrostruktur, Bd. 9. Springer, Berlin Heidelberg, 1991
- [19] Cottrell, A. H.: Dislocations and plastic flow in crystals. *American Journal of Physics* **22** (1954), S. 551

- [20] Cohen, M., Olson, G. B. u. Clapp, P. C.: On the classification of displacive phase transformations. *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation ICOMAT-79*, S. 1–11
- [21] Olson, G. B. u. Cohen, M.: A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. *Journal of the Less Common Metals* **28** (1972), S. 107–118
- [22] Olson, G. B. u. Cohen, M.: Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metallurgical and Materials Transactions A* **6** (1975), S. 791–795
- [23] Meyrick, G. u. Powell, G. W.: Phase transformations in metals and alloys. *Annual Review of Materials Science* **3** (1973), S. 327–362
- [24] Herper, H. C.: Ab-initio-Untersuchung magnetischer und struktureller Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallen und ihren Legierungen, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, Dissertation. Duisburg 2000
- [25] Schaeffler, A. L.: Constitution diagrams for stainless steel weld metal - 3a. *Welding and Joining, Metal Progress Data Book 6* (1973), S. 207
- [26] Nishiyama, Z.: Martensitic Transformation. Academic Press, New York, 1978
- [27] Krupp, U., West, C. u. Christ, H.-J.: Deformation-induced martensite formation during cyclic deformation of metastable austenitic steel: Influence of temperature and carbon content. *Materials Science and Engineering: A* **481-482** (2008), S. 713–717
- [28] Richman, R. H. u. Bolling, G. F.: Stress, deformation, and martensitic transformation. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2** (1971), S. 2451–2462
- [29] Eichelmann Jr., G. H. u. Hull, F. C.: The effect of composition on the temperature of spontaneous transformation of austenite to martensite in 18-8 type stainless steel. *American Society for Metals* (1953), S. 77–104

- [30] Angel, T.: Formation of martensite in austenitic stainless steels. Effects of deformation, temperature, and composition. *Journal of the Iron Steel* (1954), S. 165–174
- [31] Bayerlein, M., Christ, H.-J. u. Mughrabi, H.: Plasticity-induced martensitic transformation during cyclic deformation of AISI 304L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **114** (1989), L11-L16
- [32] Schramm, R. E. u. Reed, R. P.: Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* **6** (1975), S. 1345–1351
- [33] Rhodes, C. G. u. Thompson, A. W.: The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* **8** (1977), S. 1901–1906
- [34] Qi-Xun, D., Xiao-Nong, W. A.-D. C. u. Xin-Min, L.: Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels. *Chinese Physics* **11** (2002), S. 596–600
- [35] Louthan, M. R., Caskey, G. R., Donovan, J. A. u. Rawl, D. E.: Hydrogen embrittlement of metals. *Materials Science and Engineering* **10** (1972), S. 357–368
- [36] Weidner, A. u. Biermann, H.: Case studies on the application of high-resolution electron channelling contrast imaging – investigation of defects and defect arrangements in metallic materials. *Philosophical Magazine* **95** (2015), S. 759–793
- [37] Bogers, A. J. u. Burgers, W. G.: Partial dislocations on the {110} planes in the B.C.C. lattice and the transition of the F.C.C. into the B.C.C. lattice. *Acta Metallurgica* **12** (1964), S. 255–261
- [38] Bain, E. C.: The nature of martensite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* (1924) **70**, S. 25–35
- [39] Maki, T.: Morphology and substructure of martensite in steels. *Tetsu-to-Hagane* **2** (2012), S. 35–58

- [40] Kurdjumow, G. u. Sachs, G.: Über den Mechanismus der Stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik* **64** (1930), S. 325–343
- [41] Hilgendorff, P.-M.: Mechanismenbasierte Modellierung und Simulation des VHCF-Wechselformungsverhaltens austenitischer Edelstähle, Dissertation, Universität Siegen. Siegen, 2017
- [42] Olson, G. B. u. Cohen, M.: A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC $\rightarrow$ HCP transformation. *Metallurgical and Materials Transactions A* **7** (1976), S. 1897–1904
- [43] Brooks, J. W., Loretto, M. H. u. Smallman, R. E.: Direct observations of martensite nuclei in stainless steel. *Acta Metallurgica* **27** (1979), S. 1839–1847
- [44] Murr, L. E., Staudhammer, K. P. u. Hecker, S. S.: Effects of strain state and strain rate on deformation-induced transformation in 304 stainless steel: Part II. Microstructural Study. *Metallurgical and Materials Transactions A* **13** (1982), S. 627–635
- [45] Cayron, C.: ARPGE: a computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscatter diffraction data. *Journal of Applied Crystallography* **40** (2007), S. 1183–1188
- [46] Junior, A. D. R., Zilnyk, K. D., Raabe, D. u. Sandim, H.R.Z.: Reconstructing the austenite parent microstructure of martensitic steels: A case study for reduced-activation Eurofer steels. *Journal of Nuclear Materials* **516** (2019), S. 185–193
- [47] Krauss, G. u. Marder, A. R.: The morphology of martensite in iron alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2** 9, S. 2343–2357
- [48] Morito, S., Huang, X., Furuhashi, T., Maki, T. u. Hansen, N.: The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. *Acta Materialia* **54** (2006), S. 5323–5331

- [49] Michler, T., Lindner, M., Eberle, U. u. Meusinger, J.: Assessing hydrogen embrittlement in automotive hydrogen tanks. In: Gangloff, R. P. (Hrsg.): Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. Cambridge: Woodhead Publishing 2012, S. 94–125
- [50] Tanaka, H., Homma, N., Matsuoka, S. u. Murakami, Y.: Effect of hydrogen and frequency on fatigue behavior of SCM435 steel for storage cylinder of hydrogen station. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A* **73**, S. 1358–1365
- [51] Fukuyama, S., Zhang, L., Yokogawa, K.: Development of materials testing equipment in high pressure hydrogen and hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels. *Journal-Japan Institute of Metals* **68** (2004), S. 62–65
- [52] Rozenak, P., Robertson, I. M. u. Birnbaum, H. K.: HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel. *Acta Metallurgica et Materialia* **38** (1990), S. 2031–2040
- [53] Heintze, J. u. Bock, P. (Hrsg.): Lehrbuch zur Experimentalphysik Band 4: Wellen und Optik. Springer, Berlin Heidelberg, 2017
- [54] Schmauch, J.: Praktikum für Fortgeschrittene Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Universität des Saarlandes 2005
- [55] Thomas, J. u. Gemming, T. (Hrsg.): Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Springer, Wien, 2013
- [56] Erdmann, M. u. Flügge, G. (Hrsg.): Experimentalphysik 6. Springer, Berlin Heidelberg, 2012
- [57] Egerton, R. F.: Physical Principles of Electron Microscopy. Springer US, Boston, MA, 2005
- [58] Kikuchi, S.: Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature* **122** (1928), S. 726

- [59] Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B. L. u. Field, D. P. (Hrsg.): Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. Springer US, Boston, MA, 2009
- [60] Krupp, U.: Die Durchstrahlungselektronenmikroskopie zur Aufklärung grundlegender Ermüdungsphänomene. In: Christ, H.-J. (Hrsg.): Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe. Wiley-VCH, Weinheim, 2009, S. 52–60
- [61] Massa, W.: Das reziproke Gitter. In: Massa, W. (Hrsg.): Kristallstrukturbestimmung. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009, S. 43–48
- [62] Minoda, H., Tamai, T., Iijima, H., Hosokawa, F. u. Kondo, Y.: Phase-contrast scanning transmission electron microscopy. *Microscopy* **64** (2015), S. 181–187
- [63] Williams, D. B. u. Carter, C. B.: Transmission Electron Microscopy. Springer US, Boston, MA, 2009
- [64] Nellist, P. D. u. Pennycook, S. J.: Scanning Transmission Electron Microscopy. Springer, New York, 2011
- [65] Christ, H.-J. (Hrsg.): Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe. Wiley-VCH, Weinheim, 2009
- [66] Nibur, K. A., Gibbs, P. J. Foulk, J. W. SanMarchi, C.: Notched fatigue of austenitic alloys in gaseous hydrogen. Proceedings of the ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference. Washington, D.C.: American Society of Mechanical Engineers U.S. 2017
- [67] Balitskii, A., Vytvytskyii, V., Ivaskevich, L. u. Elias, J.: The high- and low-cycle fatigue behavior of Ni-contain steels and Ni-alloys in high pressure hydrogen. *International Journal of Fatigue* **39** (2012), S. 32–37
- [68] Mughrabi, H.: Microstructural mechanisms of cyclic deformation, fatigue crack initiation and early crack growth. *Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **373** (2015) 2038, S. 1–21

- [69] Lukas, P.: Fatigue crack nucleation and microstructure. In: Fatigue and Fracture. ASM International, Materials Park, OH, 1996, S. 96–109
- [70] Newman, J.: Fatigue-life prediction methodology using small-crack theory. *International Journal of Fatigue* **21** (1999), S. 109–119
- [71] Argon, A. S.: Effect of surfaces on fatigue crack initiation. In: McEvily, A. J. u. Staehle, R. W. (Hrsg.): Corrosion Fatigue. NACE 1972, S. 176
- [72] Wang, R., Mughrabi, H., McGovern, S. u. Rapp, M.: Fatigue of copper single crystals in vacuum and in air I: Persistent slip bands and dislocation microstructures. *Materials Science and Engineering* **65** (1984), S. 219–233
- [73] Wang, R. u. Mughrabi, H.: Fatigue of copper single crystals in vacuum and in air II: Fatigue crack propagation. *Materials Science and Engineering* **65** (1984), S. 235–243
- [74] Roth, I.: Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten mikrostrukturell kurzer Ermüdungsrisse in metastabilem austenitischen Edelstahl, Dissertation Universität Siegen, Siegener Werkstoffkundliche Berichte, Band 5, Hrg: H.-J. Christ, Siegen, 2012
- [75] Schijve, J.: Fatigue of Structures and Materials. Springer Netherlands, Dordrecht, 2009
- [76] Ewing, J. A. u. Humfrey, J. C. W.: The fracture of metals under repeated alternations of stress. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **200** (1903), S. 241–250
- [77] Thompson, N., Wadsworth, N. u. Louat, N.: The origin of fatigue fracture in copper. *Philosophical Magazine* **1** (1956), S. 113–126
- [78] Mughrabi, H.: The cyclic hardening and saturation behaviour of copper single crystals. *Materials Science and Engineering* **33** (1978), S. 207–223

- [79] Polák, J.: On the role of point defects in fatigue crack initiation. *Materials Science and Engineering* **92** (1987), S. 71–80
- [80] Laufer, E. E. u. Roberts, W. N.: Dislocation structures in fatigued copper single crystals. *Philosophical Magazine* **10** (1964), S. 883–885
- [81] Laufer, E. E. u. Roberts, W. N.: Dislocations and persistent slip bands in fatigued copper. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **14** (1966), S. 65–78
- [82] Essmann, U., Gösele, U. u. Mughrabi, H.: A model of extrusions and intrusions in fatigued metals I. Point-defect production and the growth of extrusions. *Philosophical Magazine A* **44** (1981), S. 405–426
- [83] Tanaka, K. u. Mura, T.: A dislocation model for fatigue crack initiation. *Journal of Applied Mechanics* **48** (1981), S. 97–103
- [84] Tokaji, K. u. Ogawa, T.: The growth behaviour of microstructurally small fatigue cracks in metals. In: Miller, K. J. u. de los Rios, E. R. (Hrsg.): *Short Fatigue Cracks*,ESIS 13. Mechanical Engineering Publications, London, 1992
- [85] Paris, P. u. Erdogan, F.: A critical analysis of crack propagation laws. *Journal of Basic Engineering* **85** (1963), S. 528–533
- [86] Suresh, S.: *Fatigue of Materials*, Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [87] Forsyth, P.J.E.: Fatigue damage and crack growth in aluminium alloys. *Acta Metallurgica* **11** (1963), S. 703–715
- [88] Wilkinson, A. J., Roberts, S. G. u. Hirsch, P. B.: Modelling the threshold conditions for propagation of stage I fatigue cracks. *Acta Materialia* **46** (1998), S. 379–390
- [89] Düber, O.: Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten mikrostrukturell kurzer Ermüdungsrisse in zweiphasigen metallischen Werkstoffen am Beispiel eines austenitisch-ferritischen Duplexstahls, Dissertation Universität Siegen,

- erschieden als Band 730 in der Reihe 5, Fortschrittsberichte VDI, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Siegen 2007
- [90] Laird, C. u. Smith, G. C.: Crack propagation in high stress fatigue. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **7** (1962), S. 847–857
- [91] Neumann, P.: Coarse slip model of fatigue. *Acta Metallurgica* **17** (1969), S. 1219–1225
- [92] Müller-Bollenhagen, C.: Verformungsinduzierte Martensitbildung bei mehrstufiger Umformung und deren Nutzung zur Optimierung der HCF- und VHCF-Eigenschaften von austenitischem Edelstahlblech, Dissertation Universität Siegen, Siegener Werkstoffkundliche Berichte Band 3, Siegen 2011
- [93] Mayer, H. R., Stanzl-Tschegg, S. E., Sawaki, Y., Hühner, M. u. Hornbogen, E.: Influence of transformation-induced crack closure on slow fatigue crack growth under variable amplitude loading. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **18** (1995), S. 935–948
- [94] Hornbogen, E.: Martensitic transformation at a propagating crack. *Acta Metallurgica* **26** (1978), S. 147–152
- [95] Mei, Z. u. Morris, J. W.: Analysis of transformation-induced crack closure. *Engineering Fracture Mechanics* **39** (1991), S. 569–573
- [96] Stolarz, J., Baffie, N. u. Magnin, T.: Fatigue short crack behaviour in metastable austenitic stainless steels with different grain sizes. *Materials Science and Engineering: A* **319-321** (2001), S. 521–526
- [97] Li, P., Li, S. X., Wang, Z. G. u. Zhang, Z. F.: Fundamental factors on formation mechanism of dislocation arrangements in cyclically deformed fcc single crystals. *Progress in Materials Science* **56** (2011), S. 328–377

- [98] Woods, P. J.: An optical analysis of the dislocation structure in walls formed by fatigue. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **28** (1973), S. 193–202
- [99] Winter, A. T.: A model for the fatigue of copper at low plastic strain amplitudes. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **30** (1974), S. 719–738
- [100] Cheng, A. S. u. Laird, C.: The high cycle fatigue life of copper single crystals tested under plastic-strain-controlled conditions. *Materials Science and Engineering* **51** (1981), S. 55–60
- [101] Watt, D. P., Embury, J. D. u. Ham, R. K.: The relation between surface and interior structures in low-amplitude fatigue. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **17** (1968), S. 199–203
- [102] Finney, J. M. u. Laird, C.: Strain localization in cyclic deformation of copper single crystals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **31** (1975), S. 339–366
- [103] Mughrabi, H.: Dislocations in Fatigue. In: Dislocations and properties of real materials, Book No. 323, The Institute of Metals, London, 1985, S. 244–262
- [104] Lepinoux, J. u. Kubin, L. P.: In situ TEM observations of the cyclic dislocation behaviour in persistent slip bands of copper single crystals. *Philosophical Magazine A* **51** (1985), S. 675–696
- [105] Laird, C., Wang, Z., Ma, B.-T. u. Chai, H.-F.: Low energy dislocation structures produced by cyclic softening. *Materials Science and Engineering: A* **113** (1989), S. 245–257
- [106] Dickson, J. I., Boutin, J. u. L'Espérance, G.: An explanation of labyrinth walls in fatigue f.c.c. metals. *Acta Metallurgica* **34** (1986), S. 1505–1514

- [107] Gross, D. W., Nygren, K., Pataky, G. J., Kacher, J., Sehitoglu, H. u. Robertson, I. M.: The evolved microstructure ahead of an arrested fatigue crack in Haynes 230. *Acta Materialia* **61** (2013), S. 5768–5778
- [108] Awatani, J., Katagiri, K. u. Nakai, H.: Dislocation structures around propagating fatigue cracks in iron. *Metallurgical and Materials Transactions A* **9** (1978), S. 111–116
- [109] Murakami, Y.: Metal fatigue: Effects of small defects and nonmetallic inclusions. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 2002
- [110] Oliver, W. C. u. Pharr, G. M.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* **19** (2004), S. 3–20
- [111] Pharr, G. M., Herbert, E. G. u. Gao, Y.: The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations. *Annual Review of Materials Research* **40** (2010), S. 271–292
- [112] Xu, B. X., Yue, Z. F. u. Wang, J.: Indentation fatigue behaviour of polycrystalline copper. *Mechanics of Materials* **39** (2007), S. 1066–1080
- [113] Xu, B., Yue, Z. u. Chen, X.: An indentation fatigue depth propagation law. *Scripta Materialia* **60** (2009), S. 854–857
- [114] Saraswati, T., Sritharan, T., Mhaisalkar, S., Breach, C. D. u. Wulff, F.: Cyclic loading as an extended nanoindentation technique. *Materials Science and Engineering: A* **423** (2006), S. 14–18
- [115] Kramer, H. S., Starke, P., Klein, M. u. Eifler, D.: Cyclic hardness test PHYBALCHT – Short-time procedure to evaluate fatigue properties of metallic materials. *International Journal of Fatigue* **63** (2014), S. 78–84

- [116] Bambach, M. D., Bleck, W., Kramer, H. S., Klein, M., Eifler, D., Beck, T., Surm, H., Zoch, H.-W., Hoffmann, F. u. Radulescu, A.: Tailoring the hardening behavior of 18CrNiMo7-6 via Cu alloying. *steel research international* **87** (2016), S. 550–561
- [117] Blinn, B., Klein, M., Gläßner, C., Smaga, M., Aurich, J. C., Beck, T.: An investigation of the microstructure and fatigue behavior of additively manufactured AISI 316L stainless steel with regard to the influence of heat treatment. *Metals* **8** (2018), S. 220
- [118] Blinn, B., Görzen, D., Klein, M., Eifler, D. u. Beck, T.: PhyBaLCHT – Influence of indentation force on the results of cyclic hardness tests and investigations of comparability to uniaxial fatigue loading. *International Journal of Fatigue* **119** (2019), S. 78–88
- [119] Nix, W. D. u. Gao, H.: Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **46** (1998), S. 411–425
- [120] Feng, G. u. Nix, W. D.: Indentation size effect in MgO. *Scripta Materialia* **51** (2004), S. 599–603
- [121] Durst, K., Backes, B. u. Göken, M.: Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone. *Scripta Materialia* **52** (2005) S. 1093–1097
- [122] Sadrabadi, P., Durst, K. u. Göken, M.: Study on the indentation size effect in CaF₂: Dislocation structure and hardness. *Acta Materialia* **57** (2009), S. 1281–1289
- [123] Nibur, K. A., Bahr D. u. Somerday, B. P.: Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel. *Acta Materialia* **54** (2006), S. 2677–2684
- [124] Mine, Y., Doi, K. u. Matsuoka, Murakami, Y.: Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel. *Journal of the Society of Materials Science, Japan* **57** (2008), S. 255–261

- [125] Barnoush, A., Asgari, M. u. Johnsen, R.: Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation. *Scripta Materialia* **66** (2012), S. 414–417
- [126] Godoi, W., Kuromoto, N. K., Guimarães, A. S. u. Lepienski, C. M.: Effect of the hydrogen outgassing time on the hardness of austenitic stainless steels welds. *Materials Science and Engineering A* **354** (2003), S. 251–256
- [127] Iost, A. u. Vogt, J. B.: Hardness variation in a cathodic hydrogen-charged austenitic stainless steel. *Scripta Materialia* **37** (1997), S. 1499–1504
- [128] Zhang, L., An, B., Iijima, T. u. SanMarchi, C.: Effect of Gaseous Hydrogen Charging on Nanohardness of Austenitic Stainless Steels. ASME 2017 Pressure Vessels and Piping Conference. Vancouver, British Columbia, Canada 2017
- [129] Hong, Y., Zhou, C., Zheng, Y., Zhang, L., Zheng, J., Bai, A., Chen, X. u. Wang, X.: Hydrogen effect on the deformation evolution process in situ detected by nanoindentation continuous stiffness measurement. *Materials Characterization* **127** (2017), S. 35–40
- [130] Schwarz, M., Brück, S., Schippl, V., Weihe, S., Christ, H.-J. u. Fritzen, C.-P.: Hydrogen influence on fatigue life and short crack growth of X3CrNiMo13-4 and modified X2CrNi19-11. Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, 2017, S. 263–269
- [131] Spähn, H.: Druckwasserstoffangriff auf unlegierte und niedriglegierte Stähle im Temperaturbereich oberhalb 200°C. In: Kuron, D. (Hrsg.): Wasserstoff und Korrosion. Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000, S. 127–183
- [132] Fromm, E.: Gase und Kohlenstoff in Metallen. In: angewandte Metallkunde, Bd. 26.: Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976

- [133] Kühn, S.: Einfluss von diffusiblem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von hochfesten Mehrphasenstählen unter Berücksichtigung der Kaltverfestigung, Dissertation Ruhr-Universität Bochum. Bochum 2011
- [134] Pircher, H. u. Großterlinden, R.: Wasserstoffinduzierte Korrosion von niedriglegierten Stählen in wässrigen Medien. *Werkstoffe und Korrosion* **38** (1987), S. 57–64
- [135] Loidl, M.: Entwicklung einer Prüfmethode zur Charakterisierung höchstfester Karroseriestähle hinsichtlich des Risikos zur wasserstoffinduzierten Rissbildung, Dissertation Universität Stuttgart, Stuttgart 2014
- [136] Ratte, E.: Wasserstoffinduzierte verzögerte Rissbildung austenitischer Stähle auf CrNi(Mn)- und Mn-Basis, RWTH Aachen, Dissertation. Aachen 2007
- [137] Wendler-Kalsch, E.: Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe. In: Kuron, D. (Hrsg.): Wasserstoff und Korrosion. Bonn: Verlag Irene Kuron 2000, S. 7–53
- [138] Oriani, R. A.: The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica* **18** (1970) 1, S. 147–157
- [139] Riecke, E.: Wasserstoff in Eisen und Stahl, Bd. 49, Issue 11. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH 1978
- [140] Turnbull, A.: Hydrogen diffusion and trapping in metals. In: Gangloff, R. P. (Hrsg.): Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, S. 89–128
- [141] Taketomi, S., Matsumoto, R. u. Miyazaki, N.: Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a $\{112\}\langle 111 \rangle$ edge dislocation in alpha iron. *Acta Materialia* **56** (2008), S. 3761–3769
- [142] Matsunaga, H., Takakuwa, O., Yamabe, J. u. Matsuoka, S.: Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in steels and its frequency dependence. *Philosophical*

- Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **375** (2017), 2098
- [143] Wan D., Deng Y., Hammer Meling, J. I., Alvaro A. u. Barnoush A.: Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in a single-edge notched tensile specimen under in-situ hydrogen charging inside an environmental scanning electron microscope. *Acta Materialia* **170** (2019), S. 87–99
- [144] Matsuo, T., Matsuoka, S. u. Murakami, Y.: Fatigue crack growth properties of quenched and tempered Cr-Mo steel in 0.7 MPa hydrogen gas. In: Klingbeil, D. (Hrsg.): The 18th European Conference on Fracture: Fracture of Materials and Structures from Micro to Macro Scale, August 30–September 3. Dresden 2010
- [145] Yoshikawa, M., Matsuo, T., Tsutsumi, N., Matsunaga, H. u. Matsuoka, S.: Effects of hydrogen gas pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of low carbon steel in 0.1-90 MPa hydrogen gas. *Transactions of the JSME (in Japanese)* **80** (2014), S. 1-16
- [146] Lu, J., Hultman, L., Holmström, E., Antonsson, K. H., Grehk, M., Li, W., Vitos, L. u. Golpayegani, A.: Stacking fault energies in austenitic stainless steels. *Acta Materialia* **111** (2016), S. 39–46
- [147] Qin, B. u. Bhadeshia, H. K. D. H.: Plastic strain due to twinning in austenitic TWIP steels. *Materials Science and Technology* **24** (2008), S. 969–973
- [148] Robertson, I. M.: The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engineering Fracture Mechanics* **68** (2001), S. 671–692
- [149] Pontini, A. E. u. Hermida, J. D.: X-ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel. *Scripta Materialia* **37** (1997), S. 1831–1837
- [150] Ferreira, P. J., Robertson, I. M. u. Birnbaum, H. K.: Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum. *Acta Materialia* **47** (1999), S. 2991–2998

- [151] Narita, N., Altstetter, C. J. u. Birnbaum, H. K.: Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* **13** (1982), S. 1355–1365
- [152] Röhsler, A., Sobol, O., Nolze, G., Unger, W. E. S. u. Böllinghaus, T.: Use of time-of-flight secondary ion mass spectrometry for the investigation of hydrogen-induced effects in austenitic steel AISI 304L. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **36** (2018), 03F103
- [153] Dear, F. u. Skinner, C. G.: Mechanisms of hydrogen embrittlement in steels: Discussion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical, Physical, and Engineering Science* **375** (2017) 2098
- [154] Nagumo, M. (Hrsg.): Fundamentals of hydrogen embrittlement. Springer, Singapore, 2016
- [155] Song, J. u. Curtin, W. A.: Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using a-Fe as a model system. *Acta Materialia* **68** (2014), S. 61–69
- [156] Zappfe, C. A. u. Sims, C. E.: Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel. *Transactions, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **145** (1941), S. 225–259
- [157] Wiegleb, G.: Gasesmesstechnik in Theorie und Praxis. Springer Fachmedien, Wiesbaden, 2016
- [158] Beachem, C. D.: A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”). *Metallurgical and Materials Transactions B* **3** (1972), S. 441–455
- [159] Birnbaum, H. K. u. Sofronis, P.: Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering: A* **176** (1994) 1-2, S. 191–202

- [160] Robertson, I. M., Sofronis, P., Nagao, A., Martin, M. L., Wang, S., Gross, D. W. u. Nygren, K. E.: Hydrogen embrittlement understood. *Metallurgical and Materials Transactions B* **46** (2015), S. 1085–1103
- [161] Sirois, E. u. Birnbaum, H. K.: Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel. *Acta Metallurgica et Materialia* **40** (1992) 6, S. 1377–1385
- [162] Birnbaum, H. K., Robertson, I. M. u. Sofronis, P.: Hydrogen effects on plasticity. In: Lépinoux, J., Mazière, D., Pontikis, V. u. Saada, G. (Hrsg.): Multiscale phenomena in plasticity: From Experiments to Phenomenology, Modelling and Materials Engineering. Springer, Dodrecht, 2000, S. 367–381
- [163] Abraham, D. P. u. Altstetter, C. J.: Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* **26** (1995), S. 2859–2871
- [164] Lü, H., Li, M., Zhang, T. u. Chu, W.: Hydrogen-enhanced dislocation emission, motion and nucleation of hydrogen-induced cracking for steel. *Science in China Series E: Technological Sciences* **40** (1997), S. 530–538
- [165] Ferreira, P. J., Robertson, I. M. u. Birnbaum, H. K.: Hydrogen effects on the interaction between dislocations. *Acta Materialia* **46** (1998), S. 1749–1757
- [166] Pfeil, L. B.: The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1926, S. 182–195
- [167] Troiano, A. R.: The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals **5** (1960), S. 557–569
- [168] Oriani, A.: A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **76** (1972), S. 848–857

- [169] McMahon, C. J.: Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. *Engineering Fracture Mechanics* **68** (2001), S. 773–788
- [170] Gerberich, W. W., Marsh, P. G. u. Hoehn, J. W.: Hydrogen/plasticity interactions in stress corrosion cracking. Proceedings of the International Conference on Corrosion-Deformation Interactions CDI'92, Fontainebleau, France 1992, S. 401–413
- [171] Gangloff, R. P.: Hydrogen assisted cracking of high strength alloys. In: Milne, I., Ritchie, R. O. u. Karihaloo, B. (Hrsg.): *Comprehensive Structural Integrity*. Elsevier Science, New York, 2003, S. 31–101
- [172] Knott, J. F.: Fracture toughness and hydrogen-assisted crack growth in engineering alloys. In: Tompson, A. W. u. Moody, N. R. (Hrsg.): *Hydrogen Effects in Materials*. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1996, S. 385–408
- [173] Petch, N. J. u. Stables, P.: Delayed fracture of metals under static load. *Nature* **169** (1952), S. 842–843
- [174] Cotterill, P.: The hydrogen embrittlement of metals. *Progress in Materials Science* **9** (1961), S. 205–301
- [175] Griffith, A. J. u. Turnbull, A.: On the effective diffusivity of hydrogen in low alloy steels. *Corrosion Science* **37** (1995), S. 1879–1881
- [176] Lynch, S. P.: Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals. *Scripta Metallurgica* **13** (1979), S. 1051–1056
- [177] Lynch, S. P.: Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process. *Acta Metallurgica* **36** (1988), S. 2639–2661
- [178] Lynch, S. P.: Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking. *Metallography* **23** (1989), S. 147–171

- [179] Lynch, S. P.: Comments on "A unified model of environment-assisted cracking". *Scripta Materialia* **61** (2009), S. 331–334
- [180] Lindley, T. C. u. Nix, K. J.: Metallurgical Aspects of Fatigue Crack Growth. In: Smith, R. A. (Hrsg.): Fatigue Crack Growth — 30 years of progress. Pergamon Press, Elsnford (NY), 1986, S. 53–74
- [181] Nanninga, N. E.: Fatigue crack initiation and fatigue life of metals exposed to hydrogen. In: Gangloff, R. P. (Hrsg.): Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, S. 347–378
- [182] Aoki, Y., Kawamoto, K., Oda, Y., Noguchi, H. u. Higashida, K.: Fatigue characteristics of a type 304 austenitic stainless steel in hydrogen gas environment. *International Journal of Fracture* **133** (2005), S. 277–288
- [183] Koyama, M., Akiyama, E., Sawaguchi, T., Raabe, D. u. Tsuzaki, K.: Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe–Mn–C austenitic steel. *Scripta Materialia* **66** (2012), S. 459–462
- [184] Van Leeuwen, H. P.: A quantitative model of hydrogen induced grain boundary cracking. *Corrosion Science* **1973**, S. 197–204
- [185] McMahon, C. J.: The role of grain boundaries in hydrogen induced cracking (HIC) of steels. In: Gangloff, R. P. (Hrsg.): Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, S. 154–165
- [186] Ronevich, J. A., Somerday, B. P. u. San Marchi, C. W.: Effects of microstructure banding on hydrogen assisted fatigue crack growth in X65 pipeline steels. *International Journal of Fatigue* **82** (2016), S. 497–504
- [187] Bilotta, A., Arzaghi, M., Benoit, G., Halm, D., Henaff, G. u. Shinko, T.: Environmentally-assisted fatigue crack growth in ARMCO iron under high pressure of gaseous hydrogen. Proceedings of the 2016 International Hydrogen

- Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, USA, 2017, S. 200–209
- [188] Nagao, A., Wang, S., Nygren, K. E., Dadfarnia, M., Sofronis, P. u. Robertson, I. M.: Microstructural change of low carbon and low-alloy steels caused by hydrogen-induced fatigue-crack growth. Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, USA, 2017, S. 228–234
- [189] Nishiguchi, H., Kitamura, Y. u. Fukuda, T.: Effects of large amount of hydrogen and frequency on fatigue properties of carbon steel. Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, USA, 2017, S. 235–243
- [190] Briottet, L., Moro, I., Solin, J., Furado, J., Bortot, P., Miguel, E. de, Mecozzi, E., Dey, R., Ronevich, J. u. Somerday, B. P.: Research on fatigue of Cr-Mo steel for hydrogen storage vessels, Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, USA, 2017, S. 244–253
- [191] Fassina, P., Brunella, F., Lazzari, L., Re, G., Vergani, L. u. Sciuccati, A.: Fatigue behavior of pipeline steel under hydrogen environment and low temperature. *Procedia Engineering* **10**, S. 3345–3352
- [192] Moody, N. R., Garrison, W. M., Robinson, S. L., Perra, M. W. u. Gerberich, W. W.: Effects of hydrogen pressure on crack growth rates in an iron based superalloy. Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Materials Performance in Hydrogen Environment. ASME Press, New York, USA, 2017, S. 167–174
- [193] Suresh, S. u. Ritchie, R. O.: Mechanistic dissimilarities between environmentally influenced fatigue-crack propagation at near-threshold and higher growth rates in lower strength steels. *Metal Science* **16** (1982) 11, S. 529–538

- [195] Schauer, G.: Auslegungsansatz für Stahlbauteile bei Ermüdungsbeanspruchung in Druckwasserstoffatmosphäre, Dissertation Universität Stuttgart, Stuttgart 2018
- [196] Nibur, K. A. u. Somerday, B. P.: Fracture and fatigue test methods in hydrogen gas. In: Gangloff, R. P. (Hrsg.): Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, S. 195–236
- [197] Balitskii A., Ivaskevich L.M. u. Mochulskyi V.M.: Temperature dependences of age-hardening austenitic steels mechanical properties in gaseous hydrogen. *Proceedings of the 12th International Conference on Fracture (ICF12), July 12-17.2009, Ottawa*, **2009**, S. 245
- [198] Wada, Y., Ishigaki, R., Tanaka, Y., Iwadate, T. u. Ohnishi, K.: Evaluation of metal materials for hydrogen fuel station. *Proceedings of the 1992 Annual Meeting of JSME/MMD*, The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo (2005), S. 185–186
- [199] Brück, S., Schippl, V., Schwarz, M., Christ, H.-J., Fritzen, C.-P. u. Weihe, S.: Hydrogen embrittlement mechanism in fatigue behavior of austenitic and martensitic stainless steels. *Metals* **8** (2018), S. 339
- [200] Murakami, Y.: The effect of hydrogen on fatigue properties of metals used for fuel cell system. *International Journal of Fracture* **138**, (2006), S. 167–195
- [201] Izawa, C., Wagner, S., Martin, M., Weber, S., Pargeter, R., Michler, T., Uchida, H. u. Pundt, A.: SIMS analysis on austenitic stainless steel: The influence of type of oxide surface layer on hydrogen embrittlement. *Journal of Alloys and Compounds* **580** (2013), S. 13-17
- [202] Michler, T. u. Naumann, J.: Hydrogen embrittlement of Cr-Mn-N-austenitic stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010), S. 1485–1492
- [203] Lee, S.-M. u. Lee, J.-Y.: The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel. *Metallurgical and Materials Transactions A* **17** (1986) 2, S. 181–187

- [204] Matsuno, H., Aoki, Y., Oda, Y. u. Noguchi, H.: Effect of hydrogen environment on non-propagation and propagation of fatigue crack in a type 304 austenitic stainless steel. In: Gdoutos, E. E. (Hrsg.): Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures. Springer, Dodrecht, 2007, S. 227–228
- [205] Deutsche Edelstahlwerke GmbH: Datenblatt X2CrNi19-11.
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj5pf-67rDxAhWNjaQKHQPECYoQFjAEegQIBhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.dew-stahl.com%2Ffileadmin%2Ffiles%2Fdew-stahl.com%2Fdocuments%2FPublikationen%2FWerkstoffdatenblaetter%2FRSH%2F1.4306_de.pdf&usg=AOvVaw1GnylcGQectlfxGBpYhO0u, Witten 2007, abgerufen am: 08.11.2020
- [206] Deutsche Edelstahlwerke GmbH: Datenblatt X3CrNiMo13-4.
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwi6wazm7rDxAhWEGuWkHTuRBNsQFjABegQIBhAD&url=https%3A%2F%2Fwww.dew-stahl.com%2Ffileadmin%2Ffiles%2Fdew-stahl.com%2Fdocuments%2FPublikationen%2FWerkstoffdatenblaetter%2FRSH%2F1.4313_de.pdf&usg=AOvVaw0aATdDDSpJu12tsL1UYzQ-, Witten 2016, abgerufen am: 08.11.2020
- [207] Olympus Corporation: 3D Measuring Laser Microscope LEXT.
<https://www.olympus-ims.com/de/metrology/ols4000/#!cms>, abgerufen am: 06.11.2019
- [208] Kirsten, T., Zimmermann, M., Bülbül, F., Christ, H.-J., Stein, T. u. Brückner-Foit, A.: Charakterisierung der Rissinitiierung und des -wachstums im VHCF-Bereich auf der Basis des nichtlinearen Materialverhaltens am Beispiel einer ausscheidungsgehärteten Aluminiumlegierung. Tagungsband zur Werkstoffprüfung 2016. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 2016, S. 71–76

- [209] Bülbül, F., Christ, H.-J., Kirsten, T., Zimmermann, M., Stein, T. u. Brückner-Foit, A.: Risswachstumsverhalten der Aluminiumknetlegierungen EN-AW 6082 sowie 5083 unter zyklischer Beanspruchung im Bereich Very High Cycle Fatigue. Tagungsband zur Werkstoffprüfung 2016. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 2016, S. 71–76
- [210] Sacakli, M.: Konstruktion und Validierung einer Probenpräparationsanlage zur Einbringung von Kerben, Bachelorarbeit Universität Siegen, Siegen 2018
- [211] Kleffmann, M.: Projektierung und Inbetriebnahme eines Vakuumrezipienten, Studienarbeit Universität-GH Siegen, Siegen, 1998
- [212] Fischer, F. O. R.: Isothermes und thermomechanisches Hochtemperaturermüdungsverhalten einer gamma-TiAl-Legierung, Dissertation Universität Siegen, Siegen, 2000
- [213] German version EN ISO 14577-1:2015. 2015. *Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part1: Test method (ISO 14577-1:2015)*. DIN EN ISO 14577-1
- [214] Rodriguez, J., Rico, A., Otero, E. u. Rainforth, W. M.: Indentation properties of plasma sprayed Al₂O₃–13% TiO₂ nanocoatings. *Acta Materialia* **57** (2009), S. 3148–3156
- [215] Faisal, N. H., Prathuru, A. K., Goel, S., Ahmed, R., Droubi, M. G., Beake, B. D. u. Fu, Y. Q.: Cyclic nanoindentation and nano-impact fatigue mechanisms of functionally graded TiN/TiNi film. *Shape Memory and Superelasticity* **3** (2017) 2, S. 149–167
- [216] Leco Instrumente GmbH: Arbeitsweise 836 Serie; Sauerstoff-/ Stickstoff-/ Wasserstoffanalysator. <https://de.leco-europe.com/product/onh836/>, abgerufen am: 14.08.2018
- [217] Todoshenko, O. M. I.: Hydrogen Effects on Austenitic Stainless Steels and High-Strength Carbon Steels, Dissertation Aalto University, Aalto, 2015

- [218] Wissing, Y.: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung des Einflusses einer Wasserstoffvorbeladung auf das Ermüdungsverhalten metastabiler austenitischer Edelstähle, Masterarbeit Universität Siegen, Siegen, 2019
- [219] Michler, T. u. Bruder, E.: Local strains in 1.4301 austenitic stainless steel with internal hydrogen. *Materials Science and Engineering A* **725** (2018), S. 447–455
- [220] Koyama, M., Springer, H., Merzlikin, S. V., Tsuzaki, K., Akiyama, E. u. Raabe, D.: Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe–Mn–Al–C light weight austenitic steel. *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014), S. 4634–4646
- [221] Koyama, M., Akiyama, E., Tsuzaki, K. u. Raabe, D.: Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging. *Acta Materialia* **61** (2013), S. 4607–4618
- [222] Kobayashi, S., Tsurekawa, S. u. Watanabe, T.: Roles of structure-dependent hardening at grain boundaries and triple junctions in deformation and fracture of molybdenum polycrystals. *Materials Science and Engineering A* **483–484** (2008), S. 712–715
- [223] Noell, P., Carroll, J., Hattar, K., Clark, B. u. Boyce, B.: Do voids nucleate at grain boundaries during ductile rupture? *Acta Materialia* **137** (2017), S. 103–114
- [224] Bringa, E. M., Traiviratana, S. u. Meyers, M. A.: Void initiation in fcc metals: Effect of loading orientation and nanocrystalline effects. *Acta Materialia* **58** (2010), S. 4458–4477
- [225] Das, A., Sivaprasad, S., Ghosh, M., Chakraborti, P. C. u. Tarafder, S.: Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel. *Materials Science and Engineering A* **486** (2008), S. 283–286

- [226] Querin, J. A., Schneider, J. A. u. Horstemeyer, M. F.: Analysis of micro void formation at grain boundary triple points in monotonically strained AA6022-T43 sheet metal. *Materials Science and Engineering A* **463** (2007), S. 101–106
- [227] Jothi, S., Merzlikin, S. V., Croft, T. N., Andersson, J. u. Brown, S.G.R.: An investigation of micro-mechanisms in hydrogen induced cracking in nickel-based superalloy 718. *Journal of Alloys and Compounds* **664** (2016), S. 664–681
- [228] Fischer, F. D. u. Svoboda, J.: Formation of bubbles by hydrogen attack and elastic-plastic deformation of the matrix. *International Journal of Plasticity* **63** (2014), S. 110–123
- [229] Di Stefano, D., Mrovec, M. u. Elsässer, C.: First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel. *Acta Materialia* **98** (2015), S. 306–312
- [230] Zhang, L., Li, Z., Zheng, J., Zhao, Y., Xu, P., Zhou, C. u. Li, X.: Effect of strain-induced martensite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels investigated by combined tension and hydrogen release methods. *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013), S. 8208–8214
- [231] Zhang, L., An, B., Fukuyama, S., Iijima, T. u. Yokogawa, K.: Characterization of hydrogen-induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation. *Journal of Applied Physics* **108** (2010), S. 63526
- [232] Malitzkii, E., Yagodzinsky, Y. u. Vilaça, P.: Role of retained austenite in hydrogen trapping and hydrogen-assisted fatigue fracture of high-strength steels. *Materials Science and Engineering: A* **760** (2019), S. 68–75
- [233] Aubert, I., Saintier, N. u. Olive, J.-M.: Crystal plasticity computation and atomic force microscopy analysis of the internal hydrogen-induced slip localization on polycrystalline stainless steel. *Scripta Materialia* **66** (2012), S. 698–701
- [234] Manganon, P. L. u. Thomas, G.: The martensite phases in 304 stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1** (1970), S. 1577–1586

- [235] Hahn, W. u. Gleiter, H.: On the structure of vacancies in grain boundaries. *Acta Metallurgica* **29** (1980), S. 601–606
- [236] Pressouyre, G. M.: Trap theory of hydrogen embrittlement. *Acta Metallurgica* **28** (1980), S. 895–911
- [237] Schippl, V., Brück, S., Christ, H.-J., Fritzen, C.-P., Schwarz, M. u. Weihe, S.: Modeling of hydrogen effects on short crack propagation in a metastable austenitic stainless steel (X2CrNi19-11). *MATEC Web of Conferences* **165**, 22005 (2018), Fatigue 2018
- [238] McEvily, A. J. u. Gonzalez Velazquez, J. L.: Fatigue crack tip deformation processes as influenced by the environment. *Metallurgical Transactions A* **23** (1992), S. 2211–2221
- [239] Spriestersbach, D., Grad, P., Brodyanski, A., Lösch, J., Kopnarski, M. u. Kerscher, E.: Very high cycle fatigue crack initiation: investigation of fatigue mechanisms and threshold values for 100Cr6. In: Christ, H.-J. (Hrsg.): *Fatigue of materials at very high numbers of loading cycles*. Springer Spektrum, Wiesbaden, S. 167–210
- [240] Nagumo, M., Shimura, H., Chaya, T., Hayashi, H. u. Ochiai, I.: Fatigue damage and its interaction with hydrogen in martensitic steels. *Materials Science and Engineering A* **348** (2003), S. 192–200
- [241] Momotani, Y., Shibata, A., Terada, D. u. Tsuji, N.: Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel. *International Journal of Hydrogen Energy* **42** (2017), S. 3371–3379
- [242] Guedes, D., Oudriss, A., Cohendoz, S., Creus, J., Bouhattate, J., Feaugas, X., Thebault, F. u. Koschel, D.: The influence of hydrogen flux on crack initiation in martensitic steels. *Procedia Materials Science* **3** (2014), S. 2024–2029
- [243] Singh, R., Singh, V., Arora, A. u. Mahajan, D. K.: In-situ investigations of hydrogen influenced crack initiation and propagation under tensile and low cycle fatigue loadings in RPV steel. *Journal of Nuclear Materials* (2019), S. 151912

- [244] Zhang, L., Wen, M., Imade, M., Fukuyama, S. u. Yokogawa, K.: Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. In: Gdoutos, E. E. (Hrsg.): *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures. Proceedings of the 16th European Conference of Fracture*. Alexandroupolis, Greece, Springer, Netherlands, 2006, S. 1003–1004
- [245] Mughrabi, H.: Fatigue, an everlasting materials problem - still en vogue. *Procedia Engineering* **2** (2010), S. 3–26
- [246] Kanekazi, T., Mine, Y., Fukushima, Y. u. Murakami, Y.: The effect of hydrogen on fatigue crack growth behavior and ductility loss of austenitic stainless steels. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A* **72** (2006), S. 653–660
- [247] Kanekazi, T., Narazaki, C., Mine, Y., Matsuoka, S. u. Murakami, Y.: Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (2008), S. 2604–2619
- [248] Murakami, Y., Kanekazi, T., Mine, Y. u. Matsuoka, S.: Hydrogen embrittlement mechanism in fatigue of austenitic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* **39** (2008), S. 1327–1339
- [249] Blochwitz, C. u. Tirschler, W.: Twin boundaries as crack nucleation sites. *Crystal Research and Technology* **40** (2005), S. 32–41
- [250] Brück, S., Schippl, V., Schwarz, M., Christ, H.-J., Fritzen, C.-P. u. Weihe, S.: Influence of hydrogen on the fatigue behaviour of austenitic and martensitic stainless steels. Vortrag an der MPA Stuttgart, Stuttgart 2017
- [251] Schwarz, M.: Material damage under the influence of hydrogen - fatigue behavior and short crack growth. Abschlussbericht FVV Verbundprojekt 1185, Heft R575, 2017
- [252] Singh, S. u. Altstetter, C.: Effects of hydrogen concentration on slow crack growth in stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* **13** (1982), S. 1799–1808

- [253] Mine, Y., Horita, Z. u. Murakami, Y.: Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high-pressure torsion. *Acta Materialia* **57** (2009), S. 2993–3002
- [254] Shyvaniuk, V. M., Mine, Y. u. Teus, S. M.: Phase transformation and grain refinement in hydrogenated metastable austenitic steel. *Scripta Materialia* **67** (2012), S. 979–982
- [255] Wang, S., Nagao, A., Sofronis, P. u. Robertson, I. M.: Hydrogen-modified dislocation structures in a cyclically deformed ferritic-pearlitic low carbon steel. *Acta Materialia* **144** (2018), S. 164–176
- [256] Matsuo, T., Yamada, K., Matsunaga, H., Endo, M. u. Matsuoka, S.: The role of graphite in fatigue crack growth of ductile cast iron under the presence of internal and external hydrogen. *12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM12)*, 10-14. Mai, Karlsruhe (2015)
- [257] Rementeria, R., Morales-Rivas, L., Kuntz, M., Garcia-Mateo, C., Kerscher, E., Sourmail, T. u. Caballero, F. G.: On the role of microstructure in governing the fatigue behaviour of nanostructured bainitic steels. *Materials Science and Engineering A* **630** (2015), S. 71–77
- [258] Chen, X., Zhou, C., Cai, X., Zheng, J. u. Zhang, L.: Effects of external hydrogen on hydrogen transportation and distribution around the fatigue crack tip in type 304 stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* **26** (2017), S. 4990–4996