

In welchem Zustand befindet sich Wasserstoff im Stahl?

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

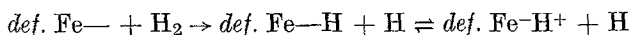
(Eingegangen am 9. Mai 1966)

Der Wasserstoff im Stahl stammt überwiegend aus H_2O -Molekeln, die während des Hüttenprozesses reduziert werden. Solange sich der Stahl im flüssigen Zustand befindet, verflüchtigt sich der Wasserstoff, wenn auch nicht vollständig. Bei entsprechend hohen Temperaturen ist infolge thermischer Dissoziation auch atomarer Wasserstoff vorhanden, der beim Abkühlen der Schmelze durch Rekombination nicht vollständig, aber größtenteils in molekularen Wasserstoff übergeht, der u. a. möglicherweise auch in Gestalt von winzigen Gasbläschen (mit hohem Druck!) nach Art der kolloidzerteilten Gase¹ in dem festen Metall verbleibt. Dieser eingeschlossene Wasserstoff hat naturgemäß druck- und bruchfördernde sowie noch andere stahlwidrige mechanische Auswirkungen, die noch größer sein würden, wenn der Wasserstoff nicht ein diffusionsfreudiges Gas wäre. Verf. ist der Ansicht, daß sämtliche Fremdbestandteile des Stahls, die latent kationisch oder potentiell anionisch sind, in diesem zwangsläufig diffundieren, da sie allmählich entweder auf die donator-elektronischen (*don.*) oder auf die defektelektronischen (*def.*) aktiven Zentren der Metalloberfläche oder inneren Grenzflächen hinsteuern. Das betrifft vor allem den Wasserstoff und den Kohlenstoff, nicht dagegen das Methan. Letzteres hat, in Ermanglung von latent kationischen und anionischen Eigenschaften, keine Tendenz zu einer Wanderung zu einer *don.*- oder *def.*-Stelle. Es bleibt, wenn es im Zuge der durch Wasserstoff hervorgerufenen Entkohlung des Stahls gebildet wird, dort, wo es entsteht, sozusagen an Ort und Stelle und kann daher beträchtliche Schäden (eine Art Sprengwirkung) nach sich ziehen².

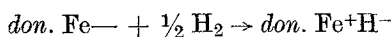
¹ Vgl. A. Krause und K. Kapitańczyk, Kolloid-Z. **57**, 50 (1931); **80**, 273 (1937).

² Vgl. M. Smialowski, Wasserstoff im Stahl. Warschau 1961.

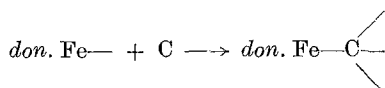
Nach einer vom Verf. angegebenen Theorie³ besitzt nur das feste Metall aktive Zentren. Diese treten also auf, wenn die Stahlschmelze fest wird, wobei die betr. kritische Zone sicher nicht mit dem Schmelzpunkt identisch ist, sondern etwas darunter liegen dürfte. Jetzt erst sind die aktiven Stellen, die auch als ortsfeste Radikale gedeutet werden können, vorhanden und können die Wanderung und nachfolgende Chemisorption oder chemische Bindung der im Stahl vorhandenen Fremdelemente veranlassen. So kommt der latent kationische Wasserstoff an die latent anionischen *def.*-Zentren und tritt dort als atomarer Wasserstoff auf, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen diesem und kationischem Wasserstoff einstellen kann:



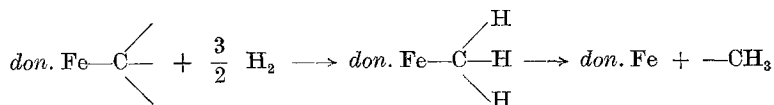
Aber auch die *don.*-Zentren, die im Vergleich mit den *def.*-Zentren hier ein Übergewicht haben, sind für die Aufnahme des Wasserstoffes geeignet. Da die *don.*-Zentren potentiell kationisch sind, wird der Wasserstoff hier als Hydridanion auftreten:



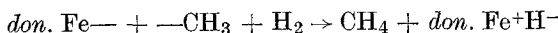
Mit dem Kohlenstoff verhält es sich anders. Da dieser in der Regel latent anionisch ist, so sind für ihn die *don.*-Fe-Stellen zuständig, an welchen er chemisorbiert wird:



Der auf der Bildfläche erscheinende dreiradikalische Kohlenstoff wird leicht durch Wasserstoff belegt, der jedoch als latent kationischer Partner die latent anionischen Eigenschaften des C soweit abschwächt, daß letzterer samt den H-Atomen von dem latent kationischen *don.*-Zentrum abgestreift (desorbiert) wird:

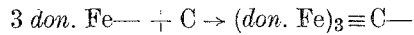


Das CH₃-Radikal wird durch Wasserstoff unter Methanbildung vervollständigt, wobei an den *don.*-Stellen gleichzeitig Hydrid entstehen könnte:



Es kann aber auch vorkommen, daß die Bindung des C verfestigt wird, indem dieser drei *don.*-Fe-Zentren in Anspruch nimmt, falls keine sterischen Behinderungen vorhanden sind:

³ A. Krause, Mh. Chem. 96, 1134 (1965).



Hier ist der Carbidkohlenstoff nur monoradikalisch, was natürlich auch in diesem Fall dem Wasserstoff den Zutritt offen läßt:



Aber diesmal handelt es sich nur um ein Wasserstoffatom, das die latent anionischen Eigenschaften des anderweitig dreifach gebundenen C-Atoms kaum abzuschwächen vermag. Das betr. Gefüge bleibt also intakt, und so dürften dem endständigen Wasserstoff, da er das C-Radikal absättigt, möglicherweise sogar stabilisierende Eigenschaften zukommen. Vielleicht liegt in der letztgenannten *don.*-Formel der Keim für die Zementitbildung.