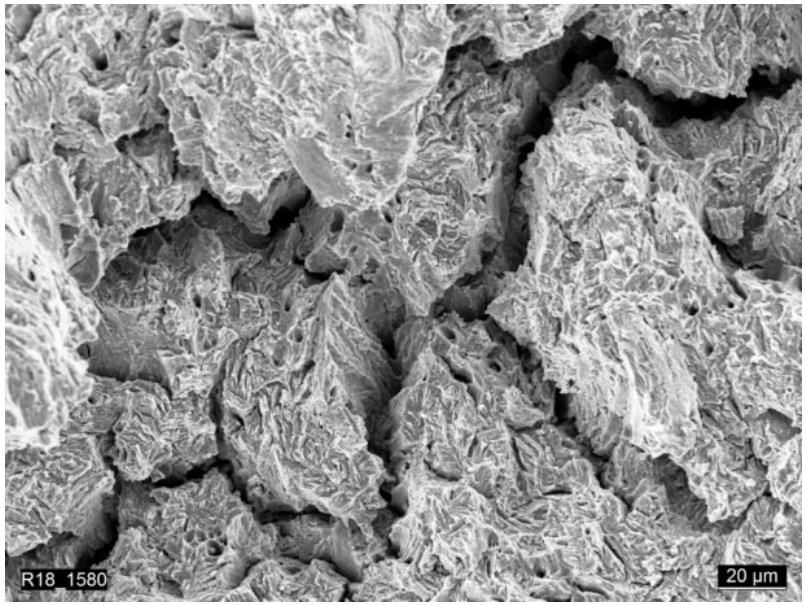
Wasserstoff und Werkstoff

Einsatz von metallischen Werkstoffen im Medium Wasserstoff

Stefan Zickler
Abteilung Betriebsverhalten unter Medieneinfluss

Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart



Gliederung

Einleitung / Motivation

Teil 1: Mechanismen, Auswirkung von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe
- Diffusion
- Fallenwirkung
- Schädigungsmechanismen

Virtuelle Laborführung

Teil 2: Auslegungsstrategien für wasserstoffbeaufschlagte Komponenten
- Mechanische Auswirkungen Wasserstoffeinfluss
- Prüftechnik
- Lösungsstrategien

Zusammenfassung / Ausblick

Gliederung

Einleitung / Motivation

Teil 1: Mechanismen, Auswirkung von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe

- Diffusion
- Fallenwirkung
- Schädigungsmechanismen

Virtuelle Laborführung

Teil 2: Auslegungsstrategien für wasserstoffbeaufschlagte Komponenten

- Mechanische Auswirkungen Wasserstoffeinfluss
- Prüftechnik
- Lösungsstrategien

Zusammenfassung / Ausblick

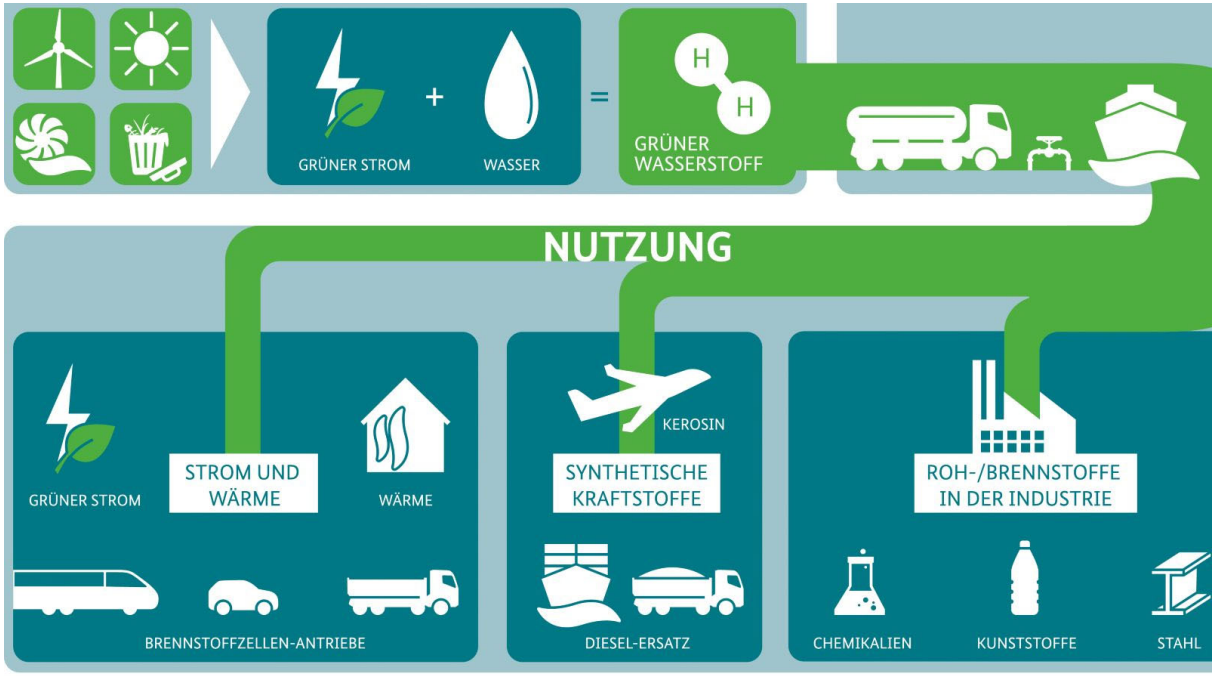
Motivation

Wasserstoff gewinnt derzeit eine zunehmende Bedeutung vor allem in der Energieforschung und ist „Hoffnungsträger“ der Energiewende geworden

Technische Anwendungen sind nun gefordert → Fragen zur Einsetzbarkeit von Werkstoffen

Wasserstoff-Einfluss wird seit langem untersucht, z.B. für Schadensanalysen, in Chemieanlagen

Neue Schwerpunkte: Herstellung, Speicherung, Transport, Verbrennung



BMBF Kopernikus-Projekte/Wasserstoff

Gliederung

Einleitung / Motivation

Teil 1: Mechanismen, Auswirkung von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe

- Diffusion
- Fallenwirkung
- Schädigungsmechanismen

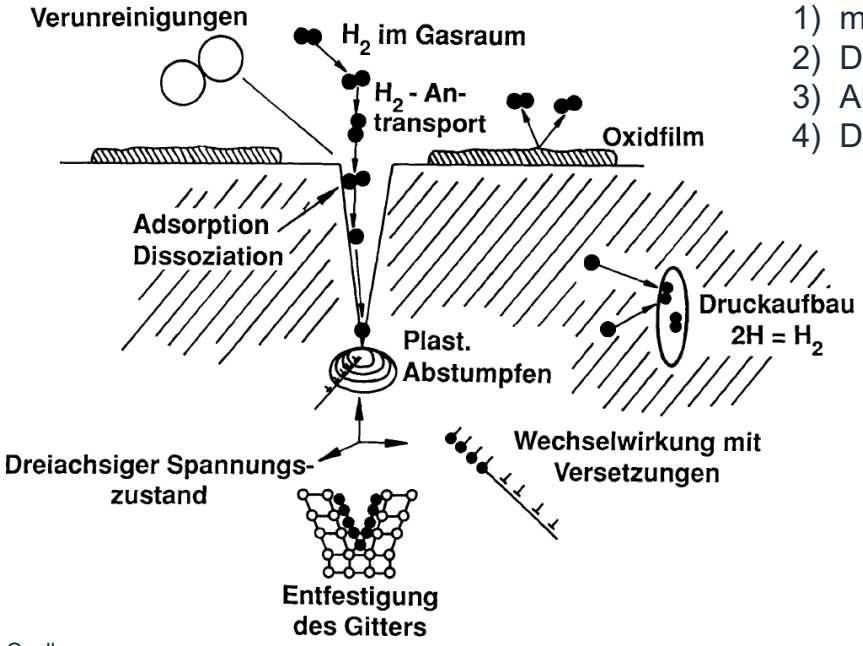
Virtuelle Laborführung

Teil 2: Auslegungsstrategien für wasserstoffbeaufschlagte Komponenten

- Mechanische Auswirkungen Wasserstoffeinfluss
- Prüftechnik
- Lösungsstrategien

Zusammenfassung / Ausblick

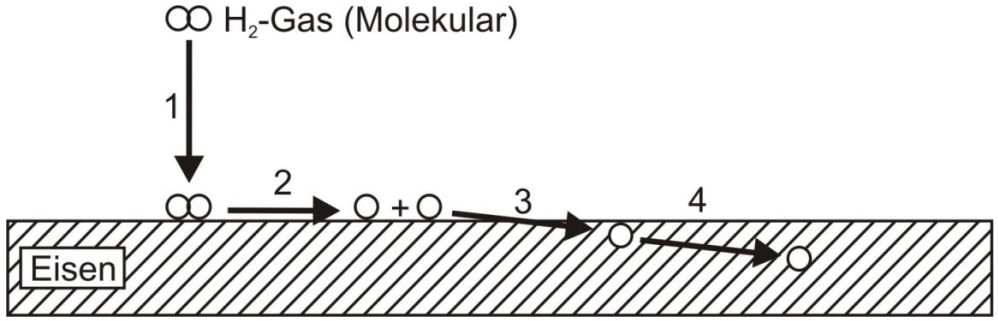
Wasserstoffdissoziation und -diffusion



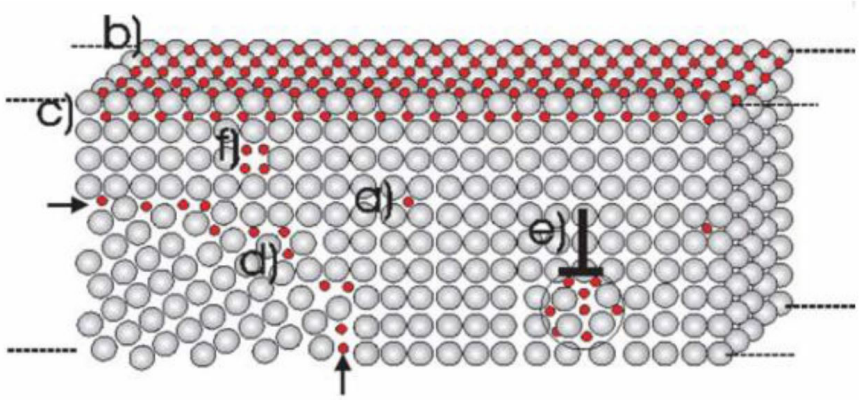
Quelle:
Nelson, H.G.: "Testing for hydrogen environment embrittlement: primary and secondary influences", ASTM STP 543, American Society for Testing and Materials (1974), 152-169.

Teilschritte der Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase:

1) molekulare Adsorption
2) Dissoziation
3) Absorption und
4) Diffusion im Metall



Kühn, S.: Einfluss von diffusiblem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von hochfesten Mehrphasenstählen unter Berücksichtigung der Kaltverfestigung,,Shaker Verlag, Aachen, 2011



Typ:
a) Interstitiell eingelagert
b) Oberflächen und
c) oberflächennah

<u>TRAPS (Fallen):</u>
d) Korngrenzen (tief)
e) Versetzungen (flach)
f) Leerstellen (flach)

Pundt, A., Kirchheim R.: Hydrogen in metals: Microsturctural Aspects, Annu. Rev. Mater. Res. 2006, 36:555–608

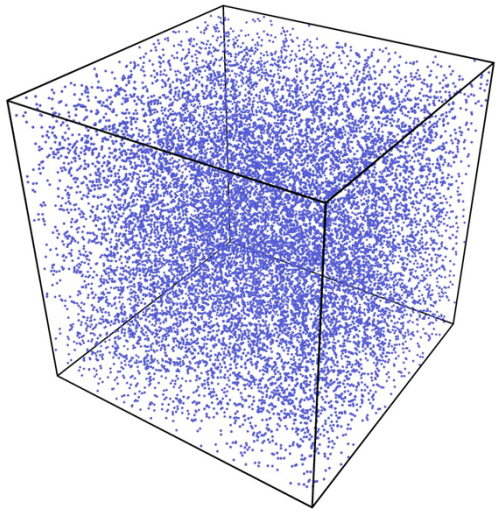
Wasserstoffanlagerung an Versetzungen

Untersuchung der Fallenwirkung von Stufenversetzungen

MD-Simulation mit *ReaxFF-Potential,* Simulation von:

- bcc-Fe mit Versetzungsdipol (Stufenversetzung)
- Temperatur T=520K
- 180 wt ppm Wasserstoff

➔ Rechenzeit: 10 HPC-Knoten (200 Kerne)
3x72h Laufzeit f. 1ns Diffusion

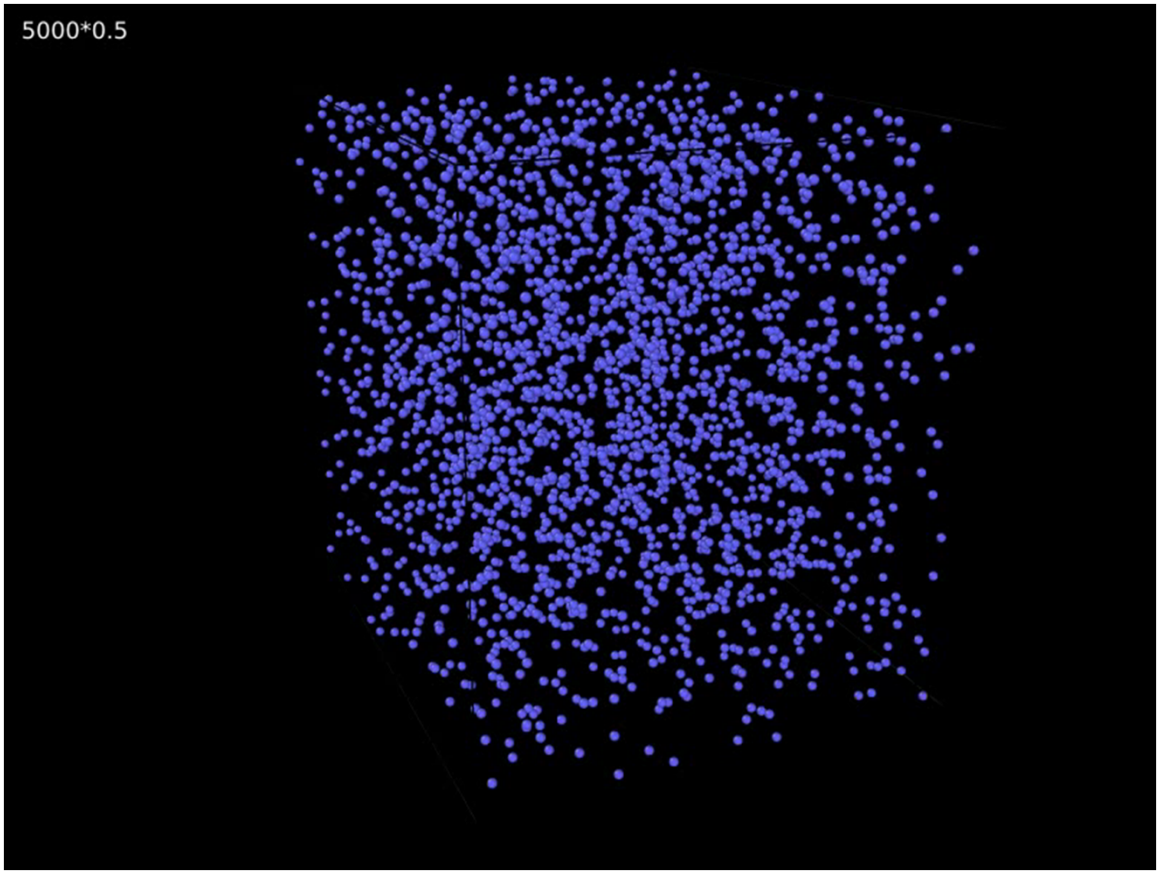


Erkenntnisse:

- „Speichervolumen“ von Gitter und Fallen
- „Transportpfade“ von Wasserstoff in realen Werkstoffzuständen
- Diffusionsgeschwindigkeiten
- Lokale Festigkeiten

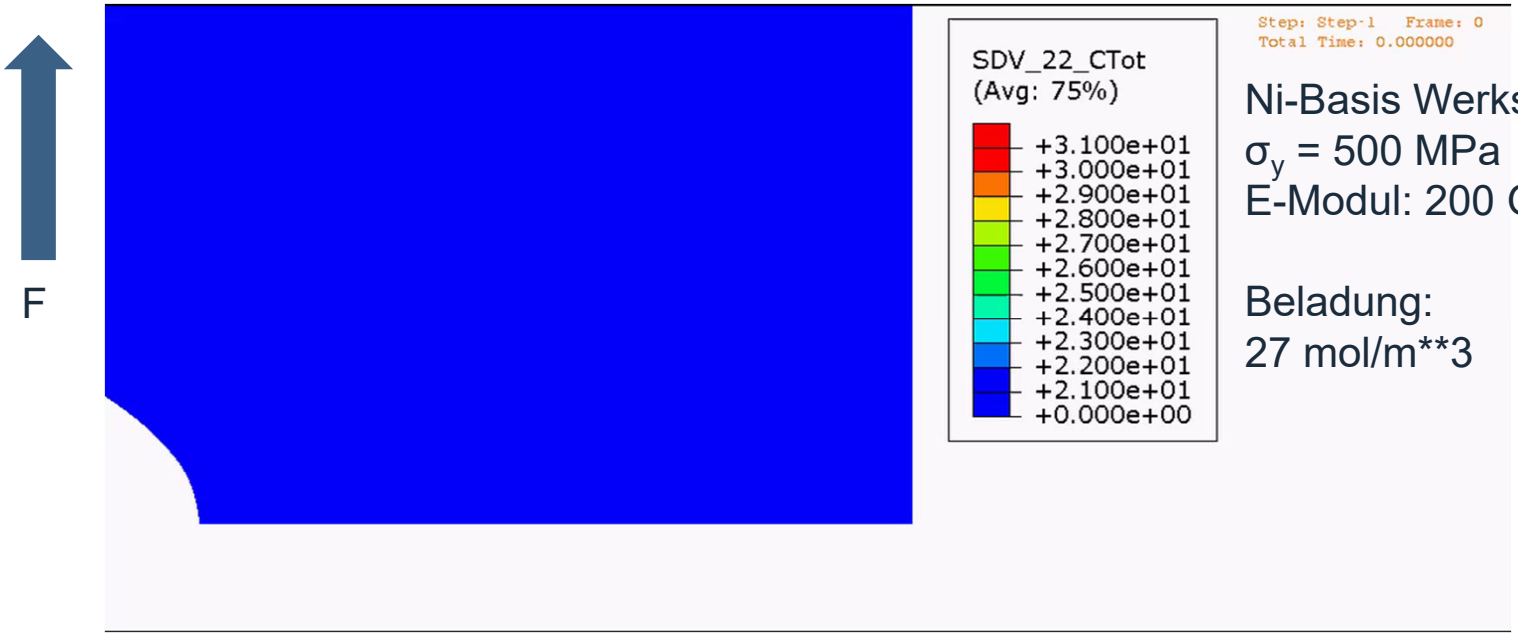
Quellen Modellierung: Dr. Peter Binkele, Dr. Ulrich Weber (IMWF/MPA Stuttgart)

Wasserstoffanlagerung an Versetzungen



Diffusionsmechanismen

Numerische Methoden: Diffusion in Platte bei aufgebrachter Last



Ni-Basis Werkstoff
σ_y = 500 MPa
E-Modul: 200 GPa

Beladung:
27 mol/m**3

Erkenntnisse:
Schädigungsabhängige Änderung der Wasserstofflöslichkeit
Wasserstoffdiffusion und –aufkonzentration → kritische Konzentrationen

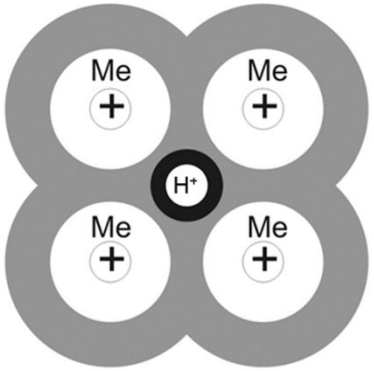
Schädigungsmechanismen

HEDE Hydrogen Enhanced Decohesion

Troiano / Oriani:

Schwächung der Bindungskräfte zwischen den Metallatomen

Werkstoffversagen



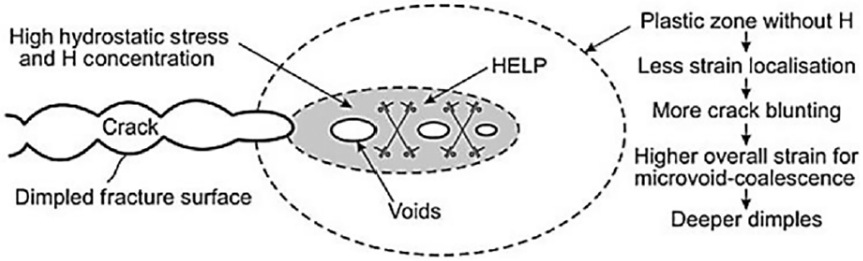
Quelle: Lynch, S.: Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corrosion Reviews. 30(3-4), 2012, S. 105–123

HELP Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

Birnbaum et al.

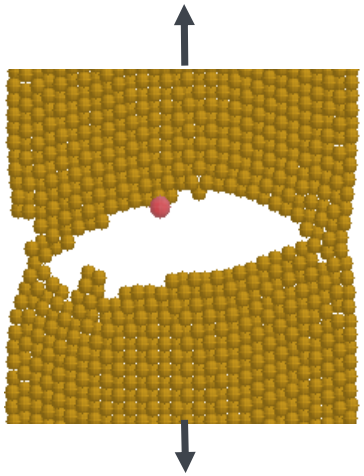
Absenkung der Nuklationsenthalpie von Versetzungen

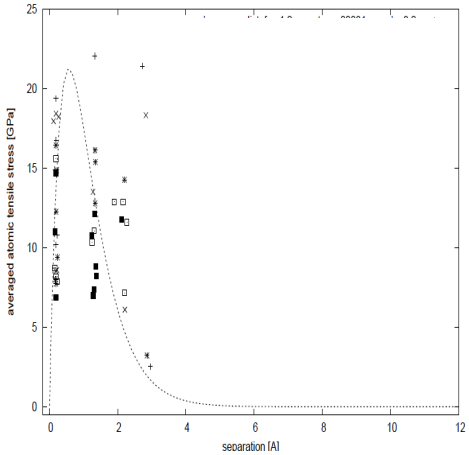
Vereinfachte Bildung und Beweglichkeit von Versetzungen

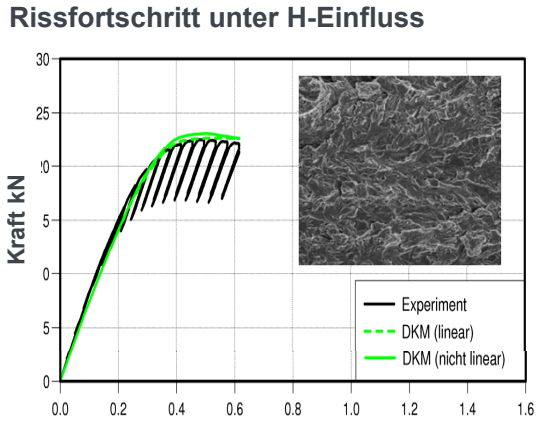


Quelle: Lynch, S. P.: Progress Towards Understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking. NACE International Corrosion Conference (2007)

Multiskalenmodellierung der Wasserstoffversprödung







Nano

Molecular Dynamics (MD) Simulation eines Nano Zugversuche mit und ohne Wasserstoff in der Metallmatrix

Micro

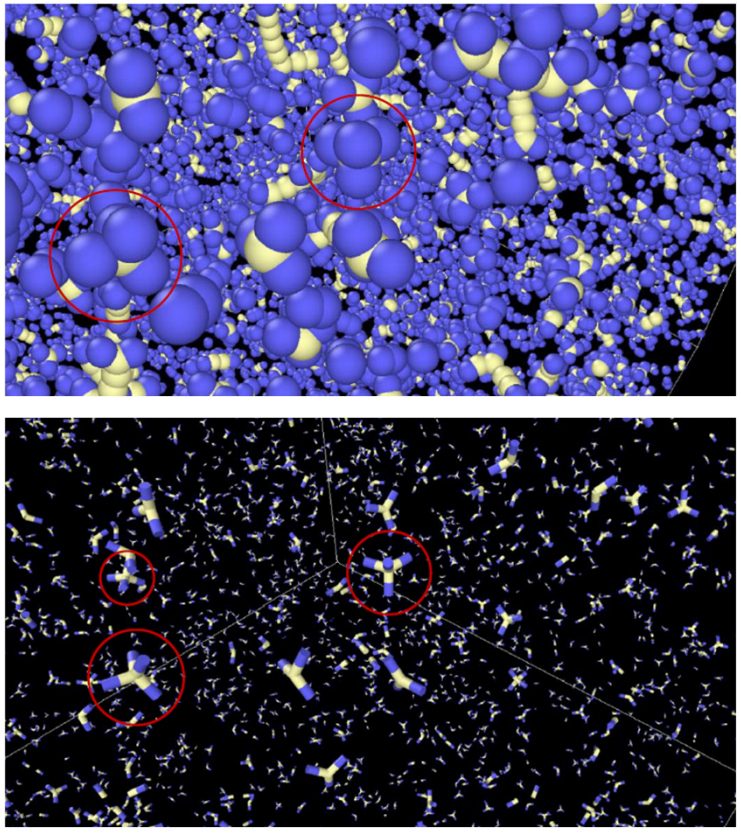
Ableitung von Traction Separation Laws (Spannungs-Separationsgesetze), mit und ohne Wasserstoff basierend auf den Ergebnissen der MD-Simulation

Macro

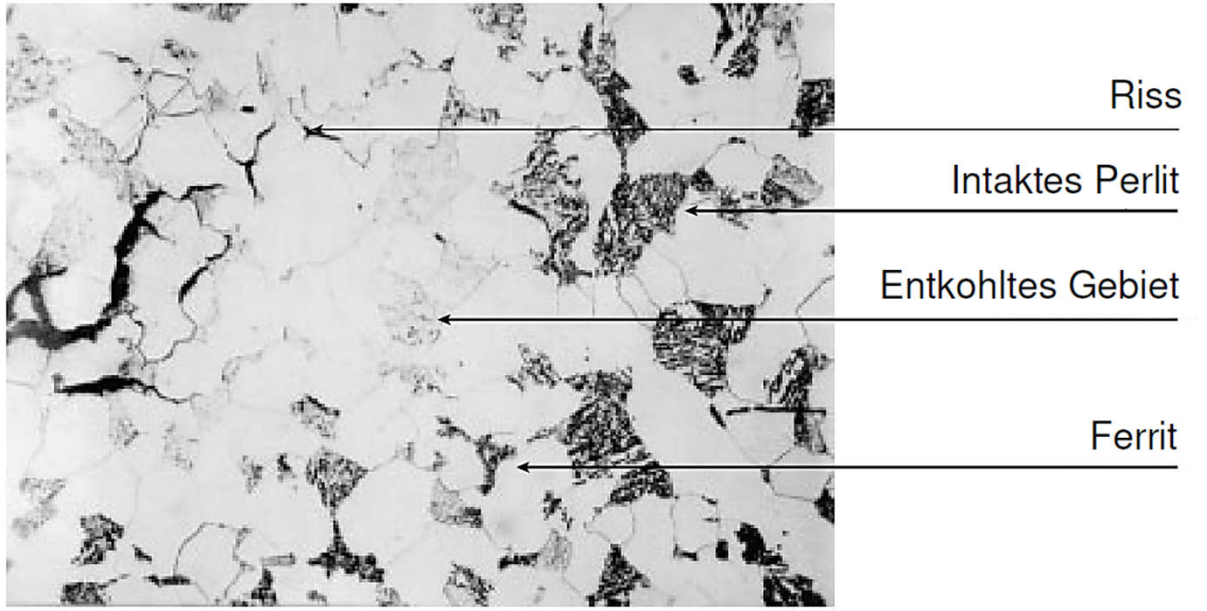
Finite-Elemente-Simulation des Rissfortschritts unter Einbeziehung der Traction Separation Laws (TSLs) als Eingangsparameter

Wasserstoffangriff (HTHA)

Auflösung von Kohlenstoff und Bildung von Methan



Simulation der Methanbildung bei 520 K
Quelle: Masterarbeit Fr. Remke



Rissbildung in Druckbehälterwerkstoff
Quelle: API 941:2016

Wasserstoffversprödungsmechanismen

Mechanismus	Erläuterung
Drucktheorie	Rekombinierter Wasserstoff in Spannungsfeldern, bei Einschlüssen und Poren → erhöhter Druck führt zu lokal hohen Spannungen
HEDE (hydrogen-enhanced decohesion)	Abnahme der Kohäsionskräfte zwischen den Eisenatomen
HELP (hydrogen-enhanced localised plasticity)	Begünstige Rissausbreitung durch lokale Fließprozesse
AIDE (adsorption-induced decohesion)	Porenbildung vor der Rissspitze → Adsorption von Wasserstoff an neu entstehender Oberfläche → Abnahme der Oberflächenenergie
HESIV (hydrogen-enhanced stress-induced vacancies)	Interstitiell gelöster Wasserstoff führt zur beschleunigten Bildung von Leerstellen. Geeignet zur Beschreibung bei hochfesten martensitischen Gefügen
HTHA (high-temperature hydrogen attack)	Bildung von Methanmolekülen, lokale Druckerhöhung in Kombination mit Schwächung der Mikrostruktur führt zu Rissbildung

Reduzierung der mechanischen Eigenschaften an Wasserstoff gegenüber Referenzmedium

Gliederung

Einleitung / Motivation

Teil 1: Mechanismen, Auswirkung von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe
- Diffusion
- Fallenwirkung
- Schädigungsmechanismen

Virtuelle Laborführung

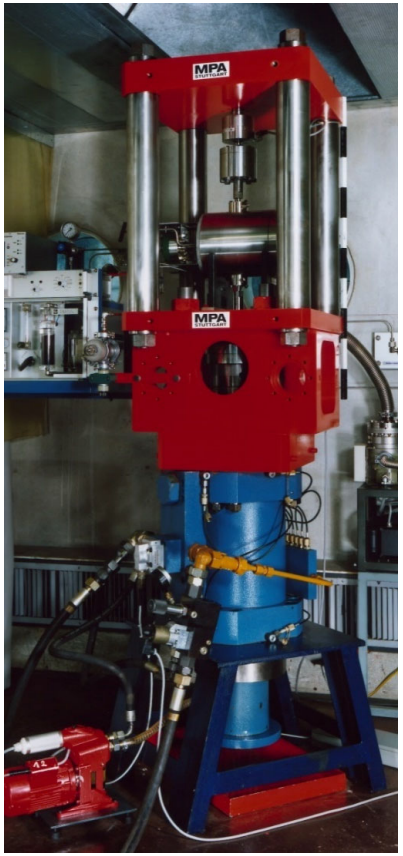
Teil 2: Auslegungsstrategien für wasserstoffbeaufschlagte Komponenten
- Mechanische Auswirkungen Wasserstoffeinfluss
- Prüftechnik
- Lösungsstrategien

Zusammenfassung / Ausblick

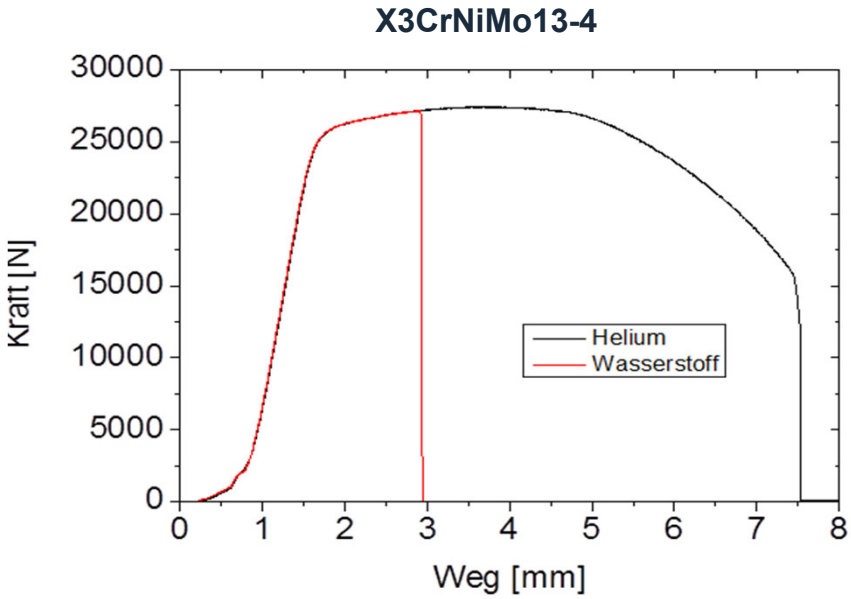
MPA
STUTTGART
Probe starten...
Probe in Bearb
1980

Prüfsysteme MPA Stuttgart

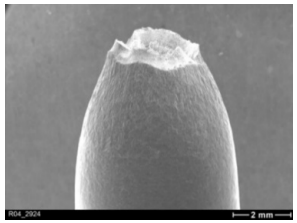
Prüfsysteme zur Untersuchung der Werkstoffeigenschaften unter Einwirkung von Wasserstoff



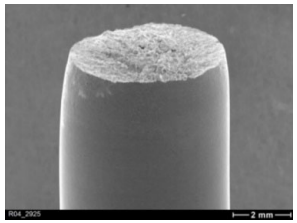
Auswirkungen Wasserstoffschädigung

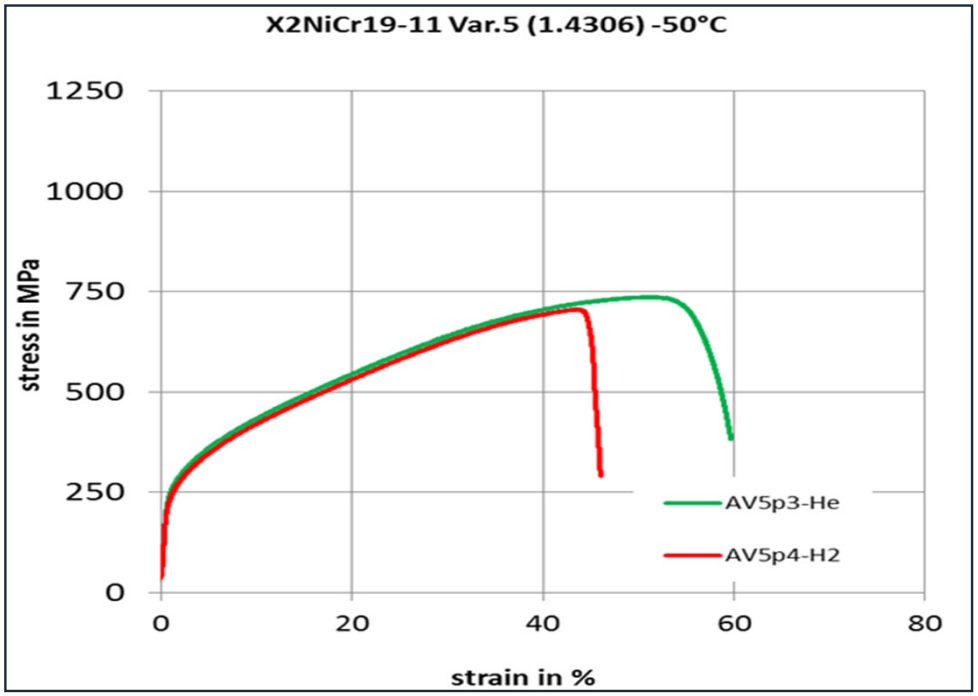


Helium

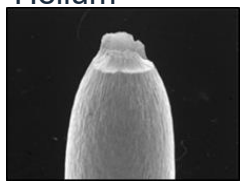


Wasserstoff

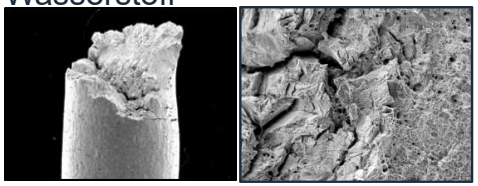




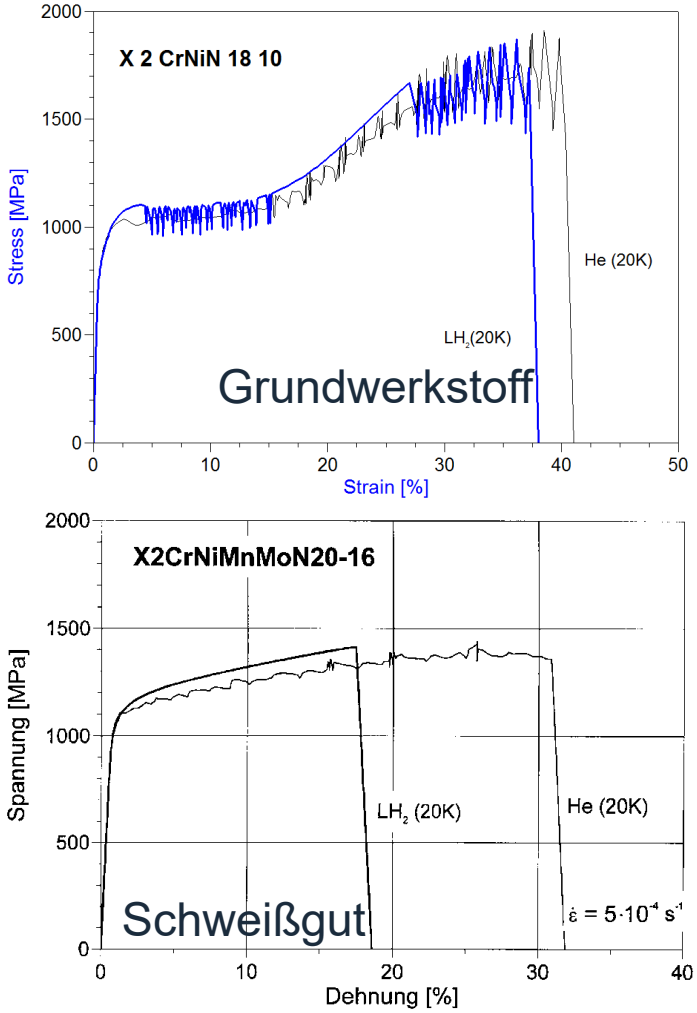
Helium

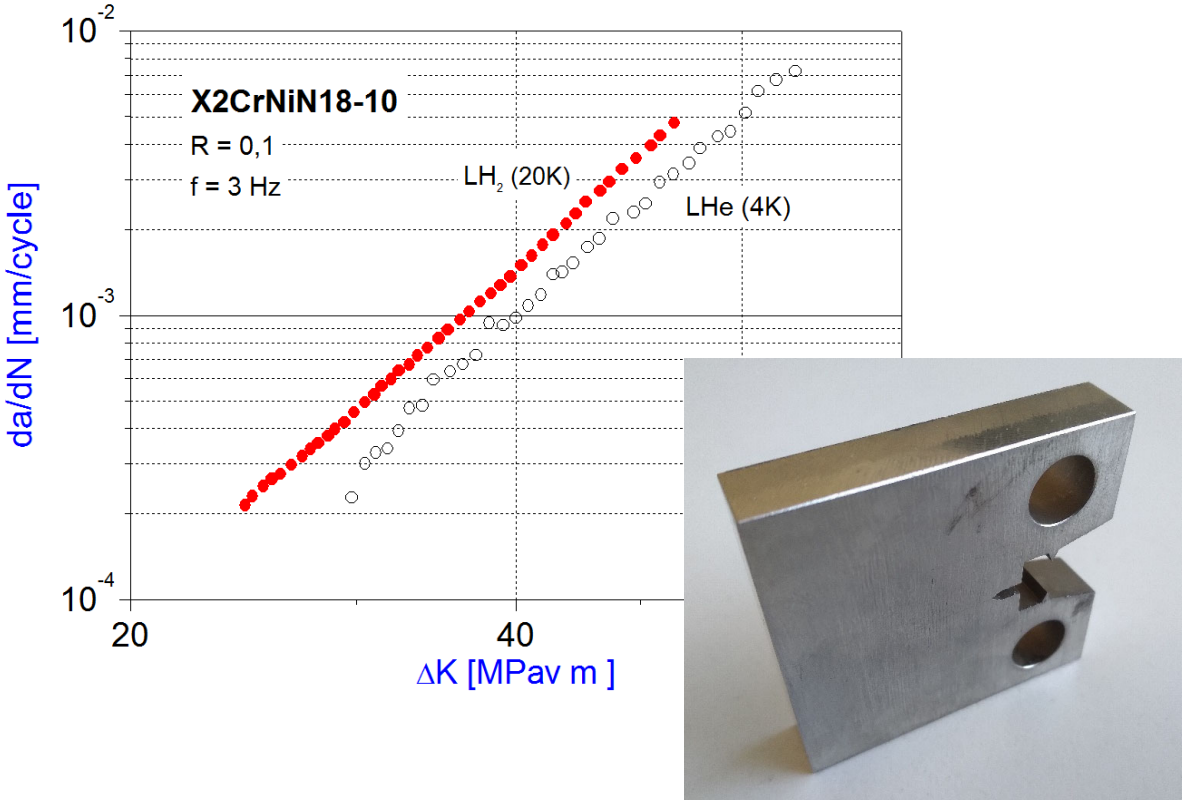


Wasserstoff



Zugfestigkeit und Rissfortschrittsgeschwindigkeit bei H_2-Einfluss (tiefe Temperaturen)

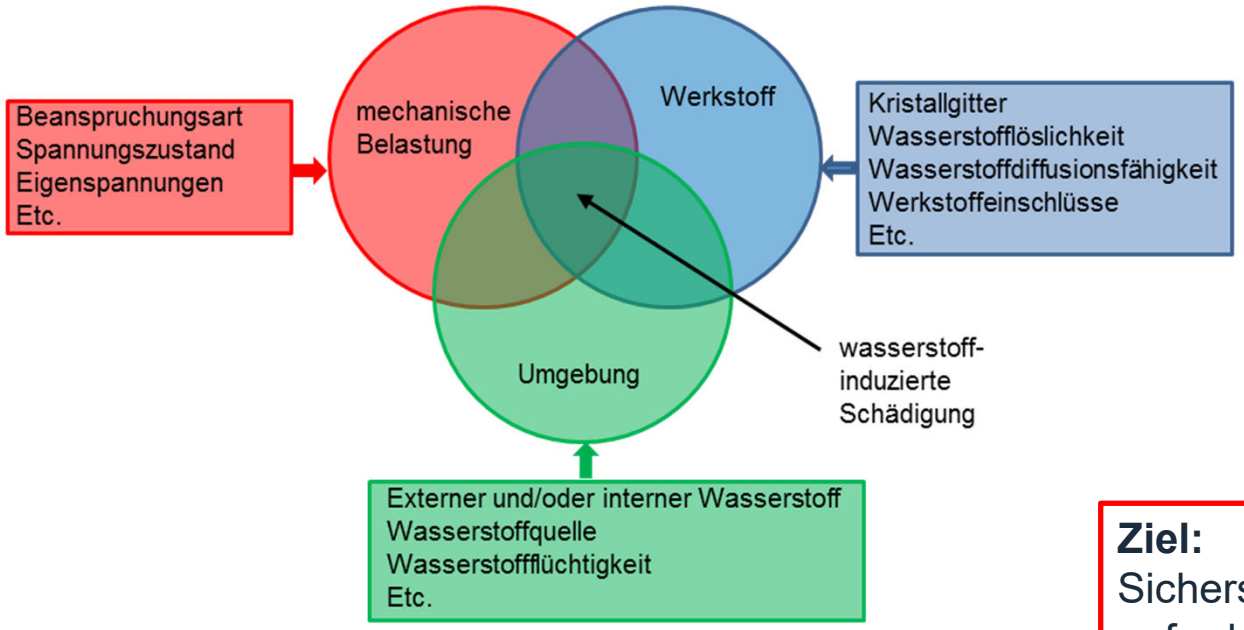




Aufgabenstellung Regelwerke

Wasserstoffschädigung: Zusammenwirken von:

- Belastung
- Werkstoff
- Umgebung



Bildquelle:
Barnoush, A.: Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation, Shaker 2009, Zugl.: Saarbrücken, Universität, Diss., 2007

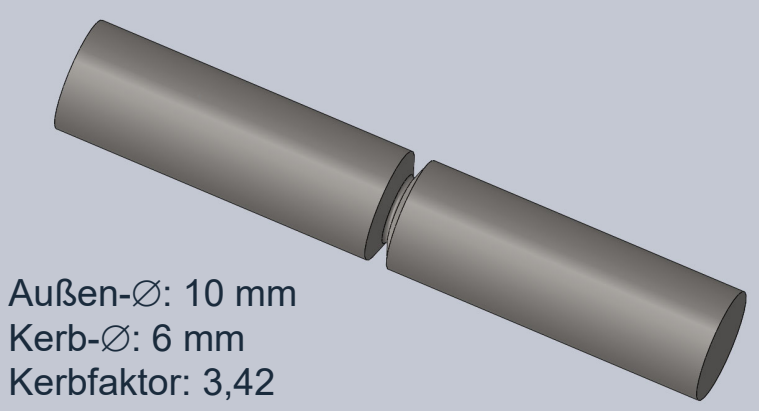
Ziel:
Sicherstellung der geforderten Material-Eigenschaften im Kontakt mit Wasserstoff

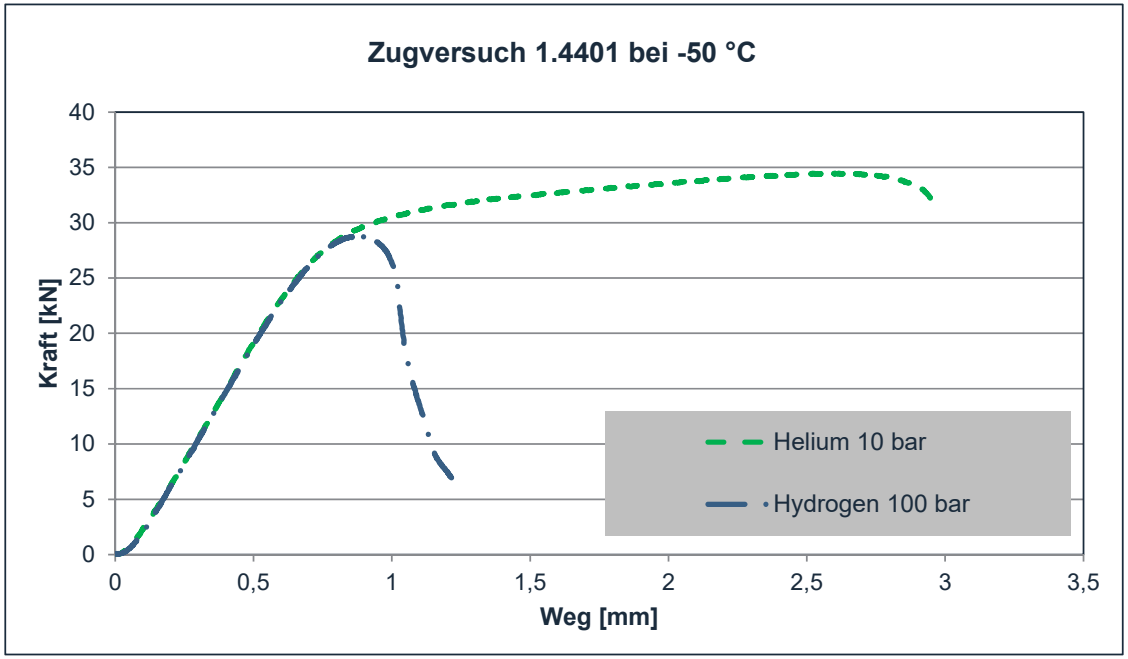
Ansätze Regelwerke

3 Lösungsstrategien:

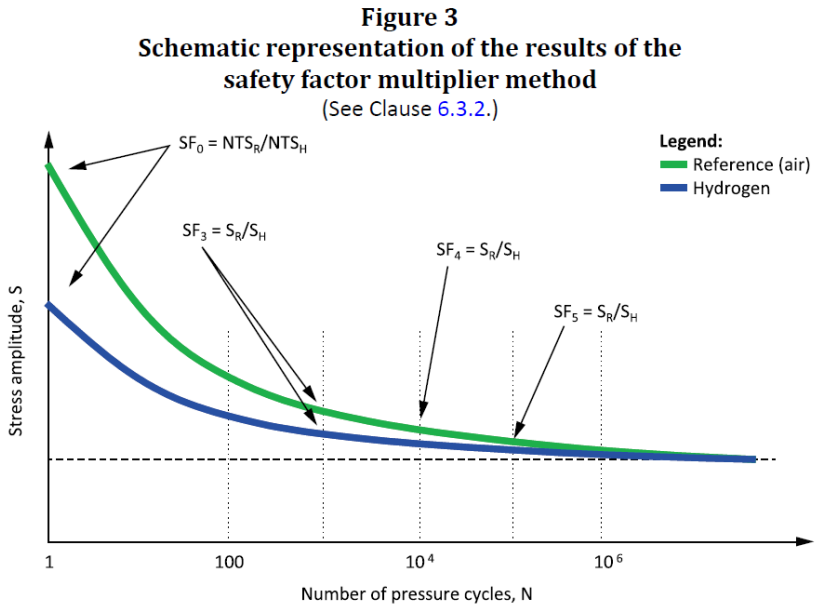
- Einsatz „unempfindlicher“ Werkstoffe
- „Designfaktor“ zur Berücksichtigung der Wasserstoffschädigung
- Berechnungskonzepte für betriebsgerechte Bauteilauslegung

Modellbeispiel: Gekerbter Zylinder
Sicherheitsfaktor gemäß CSA CHMC-1
Material: 1.4401
Auslegungsziel: Ermüdung, 10.000 Lastwechsel





CSA CHMC 1: Bestimmung Sicherheitsfaktor



Quelle: CSA-CHMC 1

Prüfung von gekerbten Proben in Luft und Wasserstoff

Ermittlung des Verhältnisses von Wasserstoff- und Referenzkurve

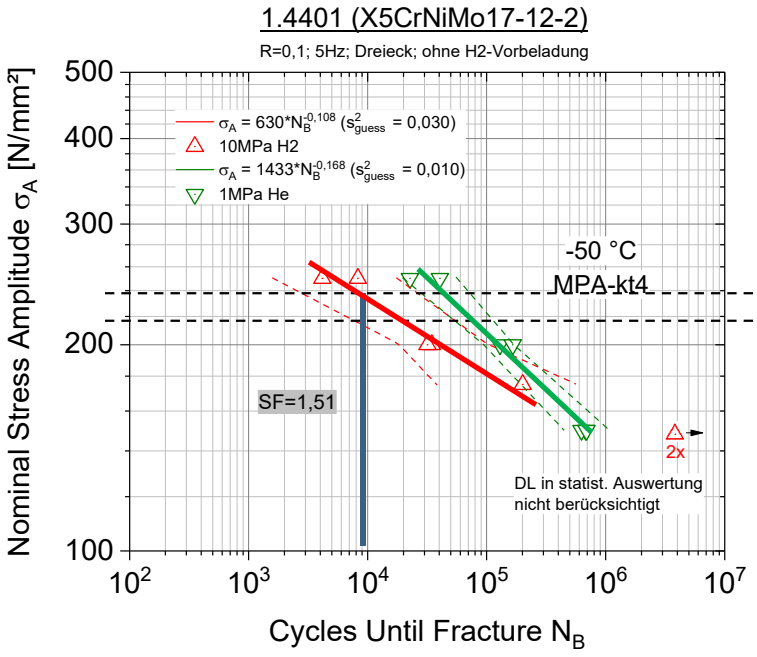
Bestimmung des Sicherheitsfaktors gemäß Abbildung bei:
N = 0
N = 1000
N = 10000
N = 100000

Maximal ermittelter Sicherheitsfaktor - > Zusätzlicher Sicherheitsfaktor für die Auslegung

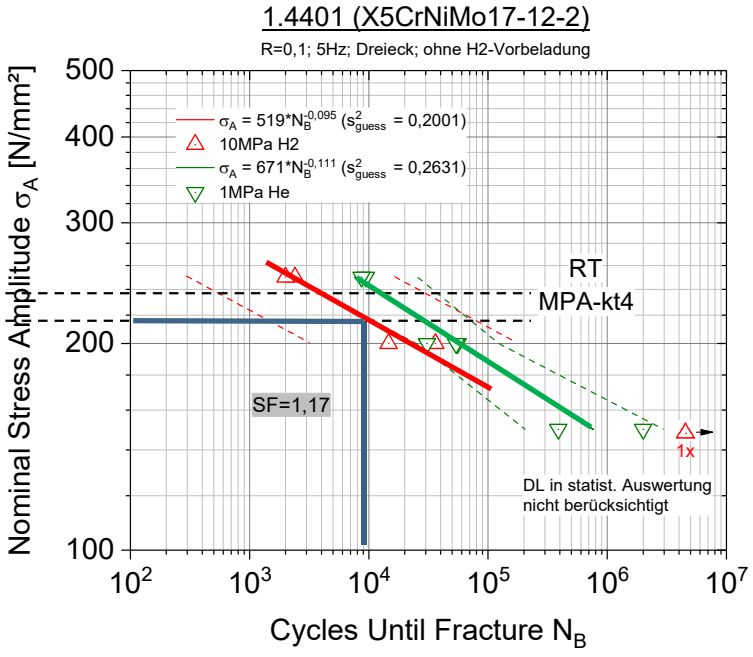
Ermüdungsverhalten

Vorgesehene Lebensdauer: 10 000 Zyklen
Betriebstemperatur: -50 °C - RT

Links: Ermüdungsdiagramm bei **-50 °C**



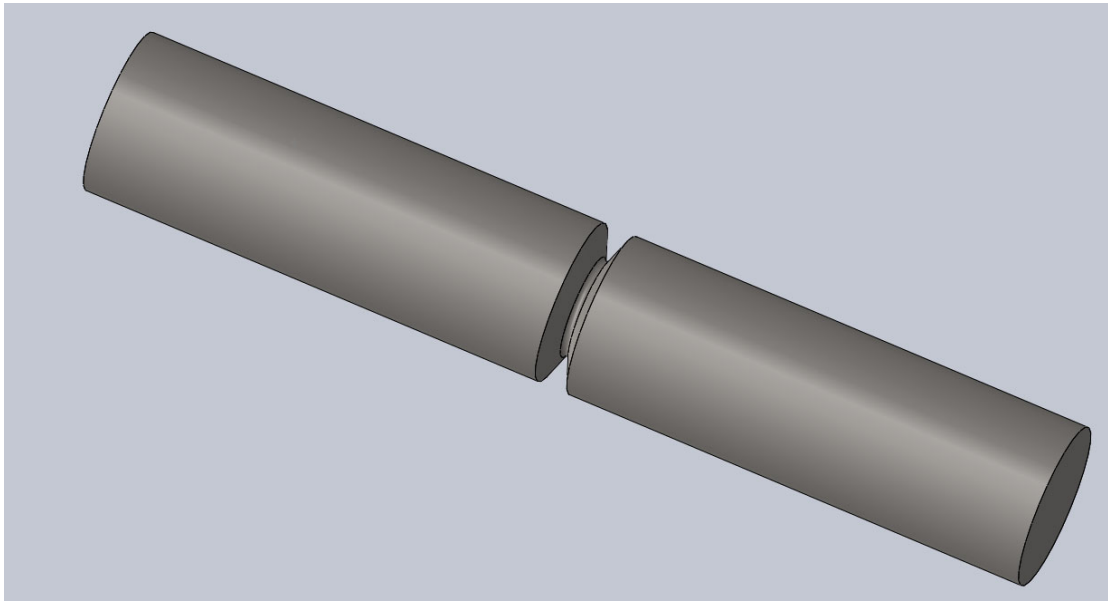
Rechts: Ermüdungsdiagramm bei **RT**



Quelle:
Abschlussbericht Projekt MatFuel, Werkstofftechnik für Brennstoffzellenkomponenten

Übersicht Referenzbauteil

Ertragbare Spannungsamplitude:	218 MPa
Nennspannungsquerschnitt A_{Ref}:	28,3 mm²
Ertragbare Lastamplitude:	6,16 kN
Maximalkraft:	13,7 kN



Referenzbauteil erträgt eine vorgegebene

- Zyklische Last von 13,7 kN
- Über 10.000 Zyklen

Auslegungsansatz über „pauschalen“ Versprödungszuschlag:

Ertragbare Spannungsamplitude in Luft:	242 MPa
Anwendung Sicherheitsfaktor: ->	$\sigma_{A,max}$ = 160,3 MPa, A_{SF} = 38,4 mm²
Referenzquerschnitt:	A_{Ref} 28,3 mm² → ΔA = 35,7 %

Zusammenfassung und Ausblick

- Wasserstoff beeinflusst die mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen (-> Versprödung)
- Versprödungsneigung des Werkstoffs ist kein ausreichendes Kriterium zur Beurteilung einer Werkstoffeignung
- Pauschale Wasserstoffzuschläge führen zu
    - Erhöhtem Bauteilgewicht
    - Steigenden Werkstoffkosten
    - Nicht unmittelbar höherer Sicherheit gegenüber Versagen

- Erforderlich: Angepasste Werkstoff- und Auslegungskonzepte
- Verständnis des Zusammenwirkens von
    - Wasserstoff / Umgebungsbedingungen
    - Werkstoff und
    - Beanspruchung

- Beanspruchungsgerechte Bauteilauslegung ermöglicht sichere und kosteneffiziente Komponenten

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!