

Einfluss von Wasserstoff auf die Ermüdungsfestigkeit austenitischer Stähle

Wasserstoff stellt als klimaneutraler Energieträger eine potenzielle Alternative zu fossilen Kraftstoffen dar. Komponenten und Anlagen zur Gewinnung, Speicherung und Anwendung von Wasserstoff sind neben der mechanischen Beanspruchung zusätzlich der schädigenden Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Neben der experimentellen Eignungsprüfung der eingesetzten Komponenten ist die Bestimmung von mechanisch-technologischen Werkstoffkennwerten zur rechnerischen Auslegung erforderlich. Im Rahmen des durch das BMWi geförderten FVV-Forschungsvorhabens Nr. 1163 wurden an der Universität Stuttgart praxisrelevante Werkstoffe aus dem Maschinen- und Anlagenbau, unter anderem ein austenitischer Stahl, unter zyklischer Belastung untersucht.

AUTOREN



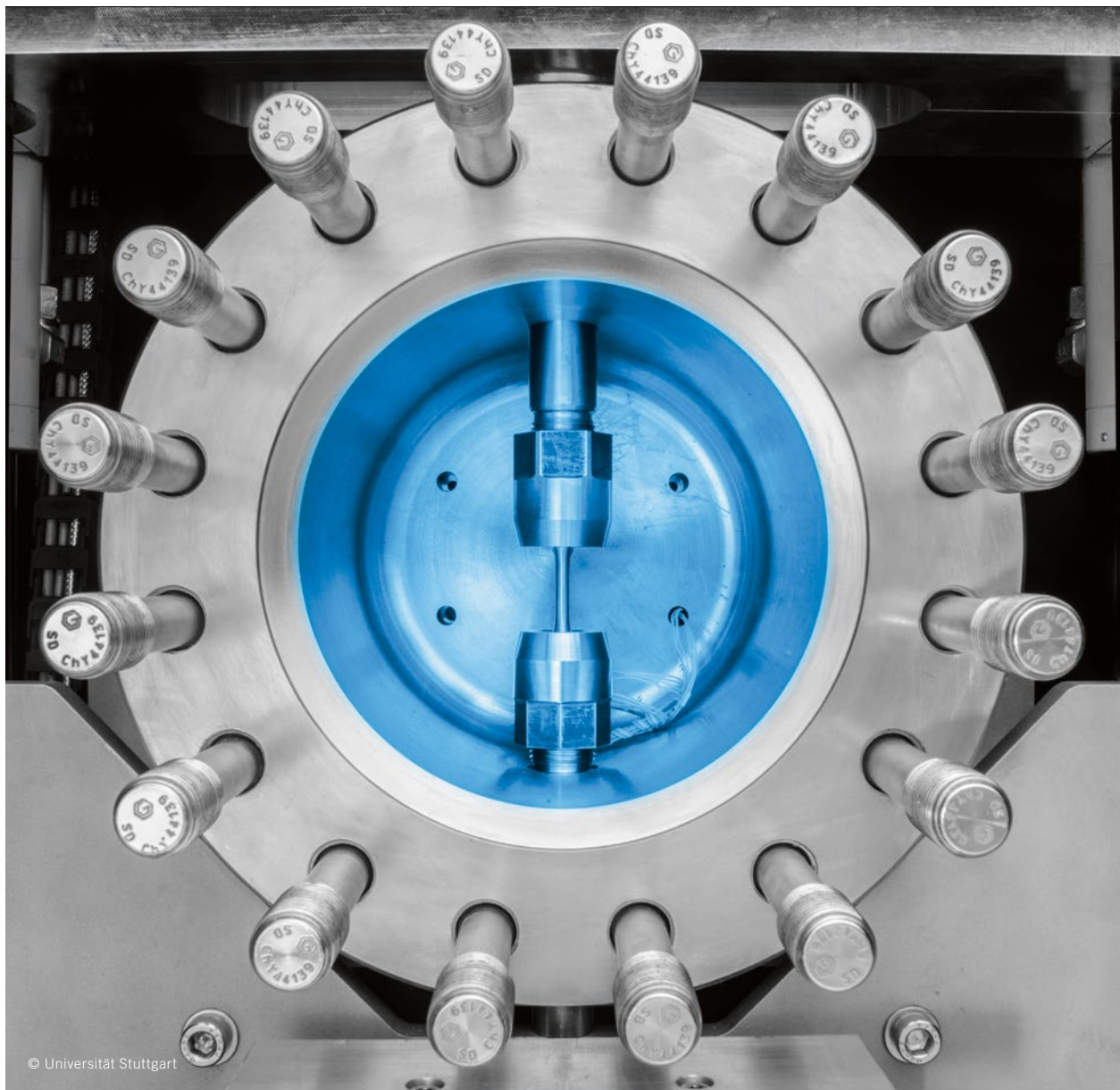
Dipl.-Ing. Chris Kohler
ist Leiter des Referats Wasserstoff- und Sauerstoffeinfluss an der Materialprüfungsanstalt (MPA) der Universität Stuttgart.



Dipl.-Ing. Stefan Zickler
ist Leiter der Abteilung Betriebsverhalten unter Medieneinfluss an der Materialprüfungsanstalt (MPA) der Universität Stuttgart.



Prof. Dr.-Ing. Stefan Weihe
ist Ordinarius am Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF) sowie Direktor der Materialprüfungsanstalt (MPA) der Universität Stuttgart.



© Universität Stuttgart

1	MOTIVATION
2	ERGEBNISSE
3	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

1 MOTIVATION

Für die Zulassung von sicherheitsrelevanten Bauteilen für den Betrieb in Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen stehen derzeit eine Reihe an Normen und Regelwerken zur Verfügung, wie zum Beispiel die kanadische Norm CSA CHMC 1-2014 [1], der API-Standard 617 [2] und das AD 2000-Regelwerk [3]. Entsprechend dem jeweiligen Anwendungsgebiet des Bauteils sind Sicherheitsfaktoren oder Positivlisten für die einsetzbaren Werkstoffe vorhanden beziehungsweise Anwendungsgrenzen vorgegeben. Es werden jedoch keine konkreten Angaben zur Abminderung wesentlicher Festigkeits- und Verformungseigenschaften gemacht. Diese sind für eine sichere und kostenoptimierte Auslegung von Komponenten unbedingt erforderlich. Darüber hinaus sind wesentliche Einflussgrößen wie Temperatur, Druck und Belastungsfrequenz auf das Werkstoffverhalten in Druckwasserstoff noch immer Gegenstand der Forschung. Um diese Wissenslücke zu schließen, wurden an dem austenitischen Stahl X2CrNi19-11 Zug-, Ermüdungs- und Risswachstumsversuche in Druckwasserstoff durchgeführt. Begleitend wurden metallografische und fraktografische Untersuchungen gemacht, um die Auswirkung von Wasserstoff auf die Schädigungsmechanismen aufzuzeigen.

2 ERGEBNISSE

Zur Charakterisierung des statischen Festigkeits- und Verformungsverhaltens wurden Zugversuche mit einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit von 0,1 mm/min (CERT, Constant Extension Rate Test) an einem metastabilen austenitischen Werkstoff

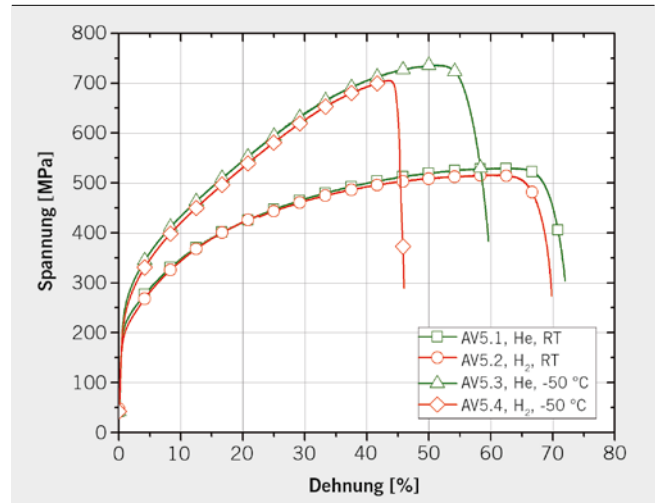


BILD 1 CERT-Versuche (RT und T = -50 °C) © Universität Stuttgart

durchgeführt. Untersucht wurde der Werkstoff X2CrNi19-11 in einer modifizierten Variante mit gezielt erhöhtem Nickelgehalt, um die Beständigkeit gegenüber Wasserstoff zu erhöhen [4]. Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs ist in TABELLE 1 angegeben. Die Experimente fanden jeweils in Wasserstoff (Reinheit > 99,999 %, 100 bar) und vergleichend in inertem Helium (Reinheit > 99,999 %, 10 bar) bei Raumtemperatur (RT) und bei T = -50 °C statt. In BILD 1 sind die entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Diagramme dargestellt.

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für RT unterscheiden sich nur geringfügig, während bei T = -50 °C ein deutlicher Einfluss von Wasserstoff ersichtlich ist. Zugfestigkeit (R_m) und Ersatzstreckgrenze ($R_{p0,2}$) sind in Druckwasserstoff reduziert. Die Verformungskennwerte weisen auf eine deutliche Versprödung des Werkstoffs in Druckwasserstoff hin. Diese äußert sich in einer Reduktion der Bruchdehnung (A) um 30 %, die Brucheinschnürung (Z) beträgt weniger als die Hälfte im Vergleich der in Wasserstoff und Helium geprüften Proben. Der RRA-Kennwert beschreibt das Verhältnis von Brucheinschnürung in Wasserstoff zu Brucheinschnürung in Helium. Die technologischen Kennwerte sind in TABELLE 2 zusammengefasst.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Ni	Ti	N
0,016 %	0,48 %	1,75 %	0,012 %	0,008 %	17,78 %	0,02 %	0,01 %	12,36 %	0,005 %	0,017 %

TABELLE 1 Chemische Zusammensetzung des untersuchten X2CrNi19-11 mit modifiziertem Ni-Anteil © Universität Stuttgart

Temperatur [°C]	Medium	E-Modul [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]	RRA [-]
RT	He	201	199	531	78,3	84,3	-
	H ₂	201	193	514	76,3	82,9	0,98
-50 °C	He	204	229	736	62,1	84,2	-
	H ₂	204	213	709	43,7	40,5	0,48

TABELLE 2 Technologische Kennwerte aus CERT-Versuchen © Universität Stuttgart

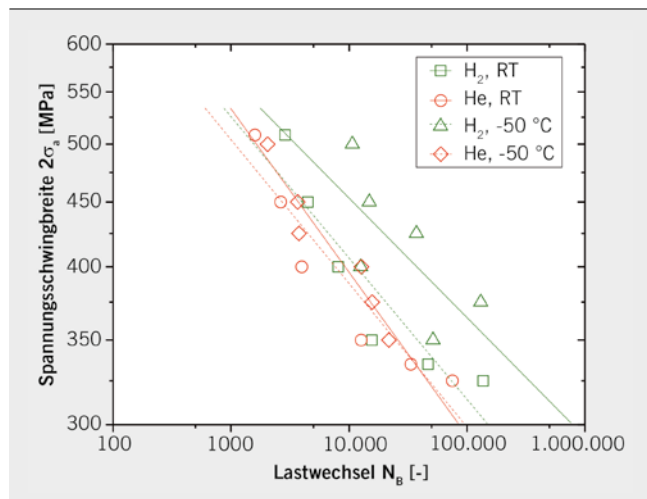


BILD 2 Ermüdungsversuche, $f = 1$ Hz (© Universität Stuttgart)

Das zyklische Werkstoffverhalten unter Wasserstoff wurde mittels kraftgeregelten Ermüdungsversuchen an gekerbten Proben untersucht. Der Werkstoff wurde bei RT und $T = -50$ °C getestet. Aus BILD 2 geht hervor, dass bei den Versuchen in Helium grundsätzlich eine höhere Anzahl an Bruchlastwechseln ertragen wird als in Wasserstoff. Im Vergleich der Wöhlerlinien zeigt sich, dass die degenerierende Wirkung von H_2 bei höherer Temperatur geringer ausfällt. Die beiden H_2 -Wöhlerlinien für $T = -50$ °C und RT decken sich im Rahmen der Werkstoffstreuung.

Im Fokus der Untersuchungen stand neben dem Einfluss des Wasserstoffs selbst die Belastungsfrequenz. Zur Untersuchung des Einflusses wurden jeweils vier Versuche bei Frequenzen von 0,01, 0,1, 1 und 5 Hz durchgeführt. Die Spannungsschwingbreite betrug $2\sigma_a = 400$ MPa, das Spannungsverhältnis war auf $R = 0,1$ festgelegt. Die Auswertung der Versuche ist in BILD 3 dargestellt.

Die Mittelwerte der Wasserstoffreihe zeigen eine sinkende Tendenz für kleiner werdende Belastungsfrequenzen auf. Aufgrund der sich überschneidenden Streubänder wurde zusätzlich ein sta-

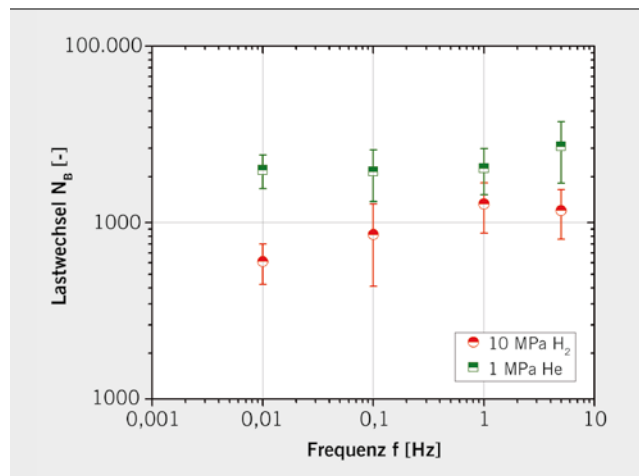


BILD 3 Einfluss der Belastungsfrequenz auf ertragbare Lastwechsel (© Universität Stuttgart)

tistischer Signifikanztest durchgeführt. Insbesondere durch den geringen Versuchsumfang kann der Einfluss der Frequenz statistisch nicht eindeutig aufgezeigt werden. An dieser Stelle müsste der Stichprobenumfang deutlich vergrößert werden oder andere Nachweismethoden zum Einfluss der Belastungsfrequenz eingesetzt werden. Daher wurde die Schwingbruchfläche fraktografisch untersucht. Der Stahl X2CrNi19-11 ist metastabil und bildet bei plastischer Verformung Umwandlungsmartensit (α' -Martensit), der mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) nachgewiesen werden kann. Die jeweiligen Gefügeanteile auf der Schwingbruchfläche sind in BILD 4 ersichtlich. Aus der Analyse der Gefügeanteile ergibt sich für kleiner werdende Belastungsfrequenzen ein statistisch signifikanter Einfluss. Der Anteil an α' -Martensit auf der Schwingbruchfläche geht von circa 80 % bei 5 Hz auf 60 % bei 0,01 Hz zurück.

Um das Verständnis des Ermüdungsverhaltens zu vervollständigen, wurden zyklische Risswachstumsversuche bei $T = -50$ °C durchgeführt. Die Versuche erfolgten in Wasserstoff bei 100 bar und in Helium bei 10 bar, das Belastungsverhältnis betrug $R = 0,1$.

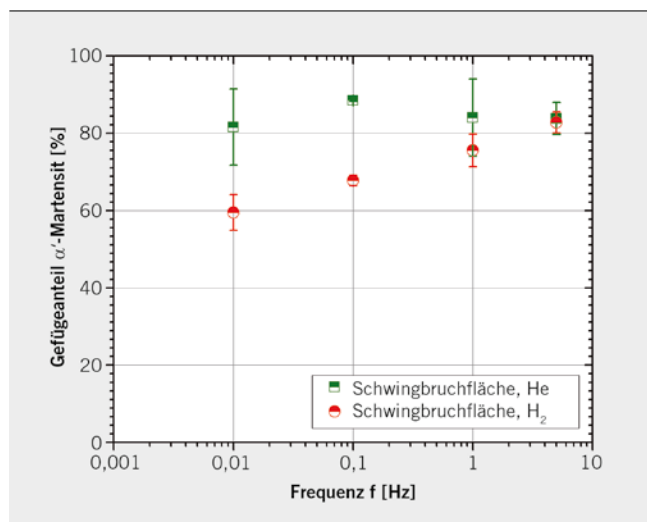


BILD 4 Röntgendiffraktometrische Gefügebestimmung (© Universität Stuttgart)

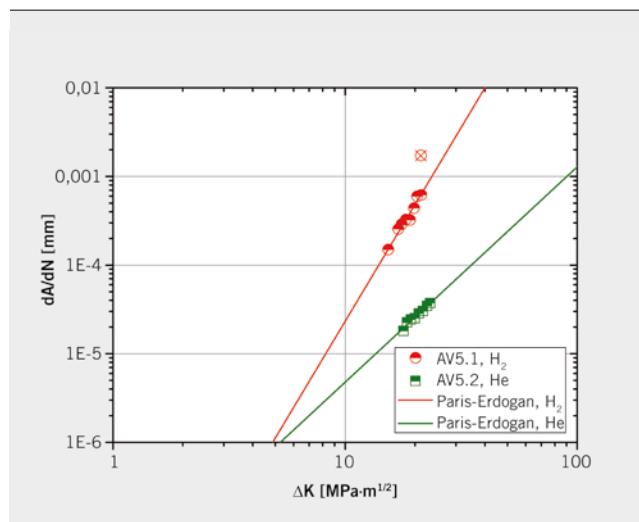


BILD 5 Risswachstumskurve ($T = -50$ °C) (© Universität Stuttgart)

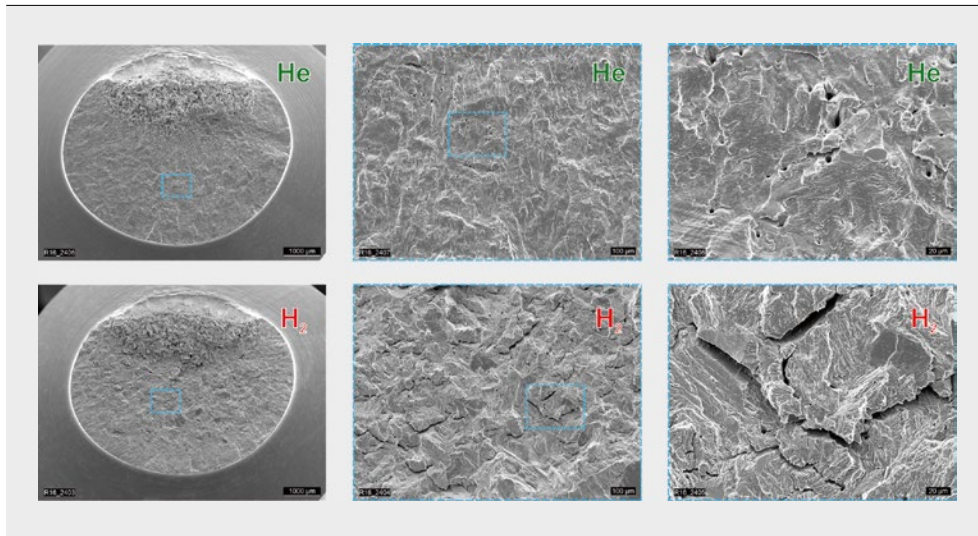


BILD 6 Fraktografische Untersuchung (REM) (© Universität Stuttgart)

Im Fokus der Untersuchungen stand der Bereich des stabilisierten Risswachstums (Paris-Erdogan-Bereich). Aus **BILD 5** geht hervor, dass das zyklische Risswachstum (da/dN) in Druckwasserstoff um den Faktor 10 schneller voranschreitet als in inertem Helium. Darüber hinaus beobachtet man einen deutlich höheren Gradienten der Risswachstumskurve in Wasserstoff.

Mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Bruchflächen an ausgewählten Proben untersucht. In **BILD 6** sind die Bruchflächen zweier geprüfter Ermüdungsproben (H_2 und vergleichend He) abgedruckt. Die Bruchfläche der in Helium geprüften Probe weist eine glatte, zum Teil mit Poren versehene Oberfläche auf. Die Schwingbruchfläche der in H_2 geprüften Probe erscheint schroff. Anstelle von Poren sind schuppenartige Strukturen auf der Bruchfläche zu erkennen. Zusätzlich sind Sekundärrisse senkrecht zur Oberfläche vorhanden.

3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der metastabile Austenit X2CrNi19-11 mit erhöhtem Nickelgehalt zeigt bei Zugversuchen in Wasserstoff vergleichend mit Helium eine Beeinträchtigung der Verformungskennwerte bei niedrigen Temperaturen. Bei RT ist die Versprödung durch Wasserstoff nicht nachweisbar. Bei den Versuchen zum Ermüdungsverhalten wurde der degenerierende Effekt des Wasserstoffs bestätigt. Die erreichten Lastwechselzahlen waren in Wasserstoff bei $T = -50\text{ °C}$ deutlich reduziert gegenüber den Lastwechseln in Helium. Bei den Untersuchungen war neben der klassischen Werkstoffcharakterisierung der Einfluss der Belastungsfrequenz von besonderem Interesse. Hierfür wurden Ermüdungsversuche bei unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt. Bei der Analyse der erreichten Lastwechsel zeichnete sich ein Frequenzeinfluss ab, der im weiteren Verlauf mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen belegt werden konnte. Der metastabile Austenit bildet bei plastischer Verformung Umwandlungsmartensit. Die Bestimmung der Gefügeanteile ergab einen statistisch signifikanten Einfluss der Belastungsfrequenz auf die Martensitbildung. Bei kleiner werdenden Frequenzen sinkt der Anteil an α' -Martensit in Wasserstoff, wohingegen der Anteil in Helium konstant bleibt. Zu den Ermüdungsversuchen wurden zyklische Risswachstumsversuche durchge-

führt. Das Risswachstum in Druckwasserstoff war im Vergleich mit dem Referenzversuch in Helium um den Faktor 10 höher. Bei den fraktografischen Untersuchungen konnte eine deutlich unterschiedliche Erscheinung der Schwingbruchfläche festgestellt werden.

In dem Forschungsvorhaben konnte der Einfluss von Wasserstoff mit Hinblick auf Temperatur und Frequenz aufgezeigt werden. Jedoch bleiben Fragestellungen hinsichtlich der wirkenden Schädigungsmechanismen offen. Mittels weiterführender EBSD-Untersuchungen könnten die Vorgänge, die mit der Gefügeumwandlung einhergehen, einen weiteren Beitrag leisten, das Verständnis um die Mechanismen der Wasserstoffversprödung zu vertiefen.

LITERATURHINWEISE

- [1] N. N.: Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications. Norm ANSI/CSA CHMC 1-2014
- [2] N. N.: Axial and Centrifugal Compressors and Expander-compressors. Richtlinie API STD 61. 8. Ausgabe, 2016
- [3] N. N.: Technische Regel VdTÜV, AD-2000-Regelwerk – Taschenbuch 2016. Berlin: Beuth-Verlag, 2017
- [4] Michler, T.; Naumann, J.: Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. In: International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008), Nr. 8, S. 2111–2122

DANKE

Das Forschungsvorhaben wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) (IGF-Nr. 17982 N/1) finanziell gefördert und von einem Arbeitskreis der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V. (FVV) unter der Leitung von Dipl.-Ing. Angelika Schubert, Robert Bosch GmbH, begleitet. Die Autoren bedanken sich bei den Fördergebern, der FVV und allen Projektbeteiligten für die Unterstützung des Vorhabens.



READ THE ENGLISH E-MAGAZINE

Test now for 30 days free of charge: www.atz-worldwide.com