

RUB

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

# ADVANCED MATERIALS PROCESSING AND MICROFABRICATION

Austenitische Stähle für Wasserstoffanwendungen



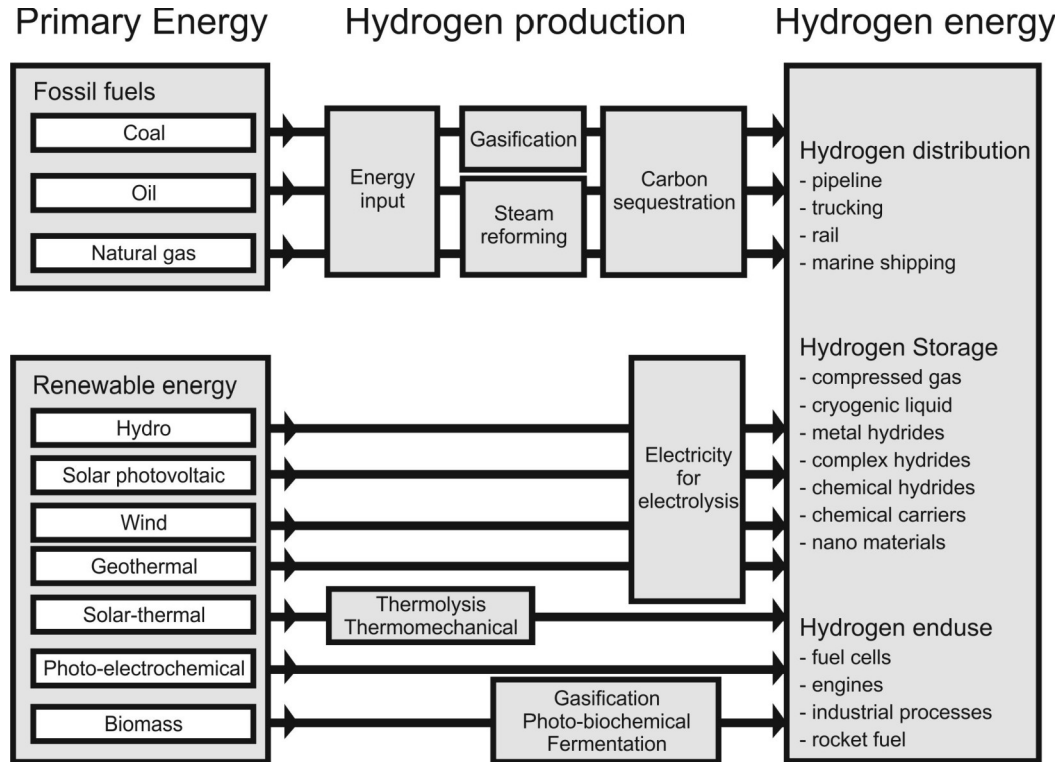
**Fakultät Maschinenbau**

*fortschritt studieren*

# Struktur

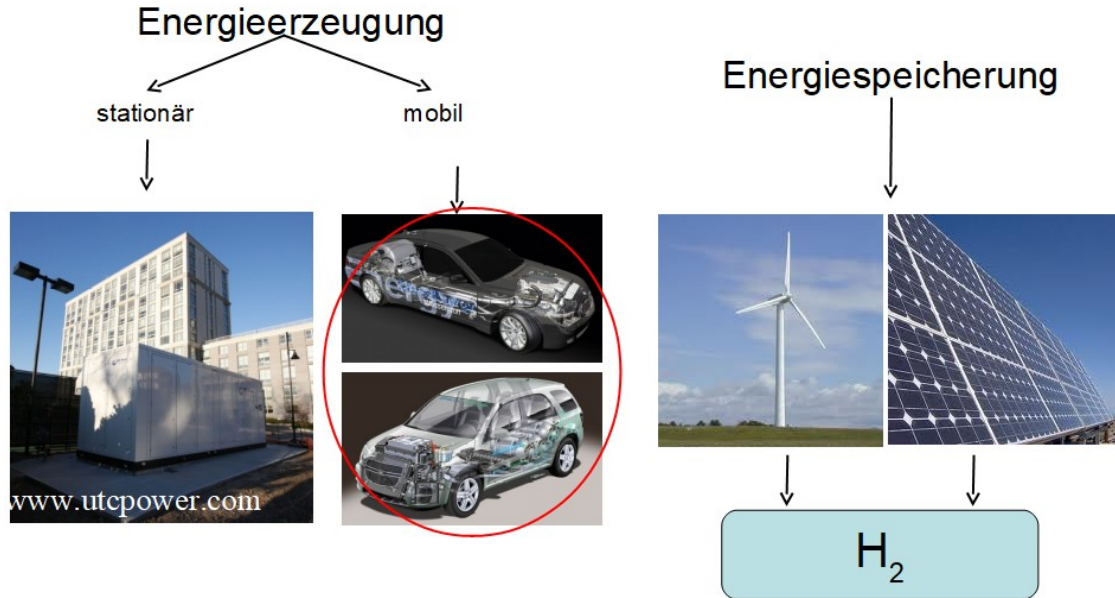
1. Frage-/ Problemstellung für
  - Wasserstoff-Energiewirtschaft
  - Wasserstoffversprödung von Metallen
2. Anwendung im PKW-Bereich
3. Einfluss der Fertigung auf das Gefüge austenitischer Stähle
4. Aktuelle Forschung
  - “Kostengünstige Austenite für H<sub>2</sub>- Anwendungen“
5. Zusammenfassung
6. Überprüfungsfragen
7. Literatur

# 1. Frage-/ Problemstellung für die Wasserstoff-Energiewirtschaft



# 1. Frage-/ Problemstellung für die Wasserstoff-Energiewirtschaft

## Anwendungsgebiete für H<sub>2</sub>



Herausforderung:  
Speicherung H<sub>2</sub> oder LH<sub>2</sub>  
→ Versprödung

# 1. Frage-/ Problemstellung für die Wasserstoff-Energiewirtschaft

## Wasserstoffversprödung

- Verringerung der Duktilität: Bruchdehnung ↓, Brucheinschnürung ↓
- Ursachen unterschiedlich für verschiedene Metalle:
  - a: Hydridbildung (z.B. bei Titanlegierungen)
  - b: Verringerung der Bindungsenergie zwischen Atomen („hydrogen enhanced decohesion, HEDE“)
  - c: Dehnungslokalisierung durch Anwesenheit von **im Gitter gelöstem** Wasserstoff („hydrogen enhanced localized plasticity, HELP“)
- Einfluss von Wasserstoff auf Metalle bis heute nicht eindeutig geklärt und Bestandteil kontroverser Diskussionen.
- Aber: Das Problem der Versprödung existiert und muss technisch gelöst bzw. umgangen werden!
- H-Quellen: Korrosion, Schweißen/Gießen, Galvanisieren, Transport wasserstoffhaltiger Gase oder Flüssigkeiten etc.

## 2. Anwendung im PKW-Bereich

**Austenitische rostfreie Stähle** werden u.a. für Speicherung und Transport von H<sub>2</sub> eingesetzt.

Vor allem für H<sub>2</sub>-betriebene KFZ sind **niedrige Kosten** entscheidend für eine breite Nutzung.

Stähle mit hohen Gehalten an Nickel und Molybdän sind dafür zu teuer.

**Frage A:** Wie wirkt sich das Gefüge auf die H<sub>2</sub>-Versprödung von 1.4307 aus?

**Frage B:** Welche Bedingungen muss ein austenitischer rostfreier Stahl erfüllen, um beständig gegen H<sub>2</sub>-Versprödung zu sein?

	Cr	Mo	Ni
X2CrNiMo18-14-3 ( <b>1.4435</b> )	17.0-19.0	2.5-3.0	12.5-15.0
X2CrNi18-9 ( <b>1.4307</b> )	17.5-19.5	---	8-10



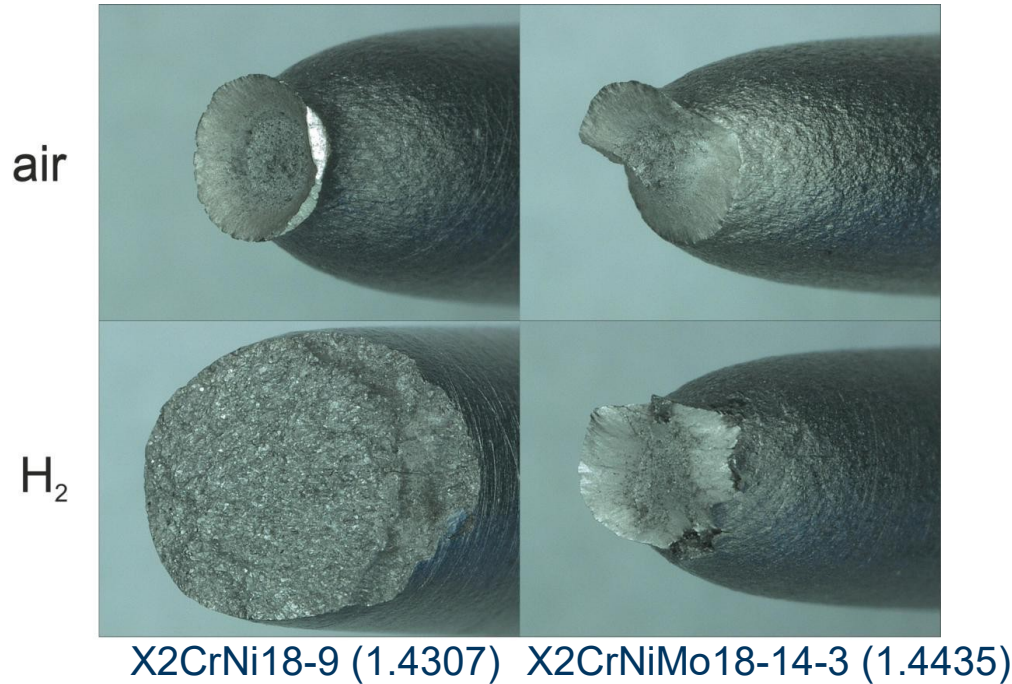
F-Cell Class B exhibited at the 2011 Washington Auto Show (Author: Mariordo Mario Roberto Duran Ortiz)



Tank for liquid H<sub>2</sub> compared against a high pressure H<sub>2</sub> cylinder below, Museum Autovision, Altlußheim, Germany (Author= Claus Ableiter)

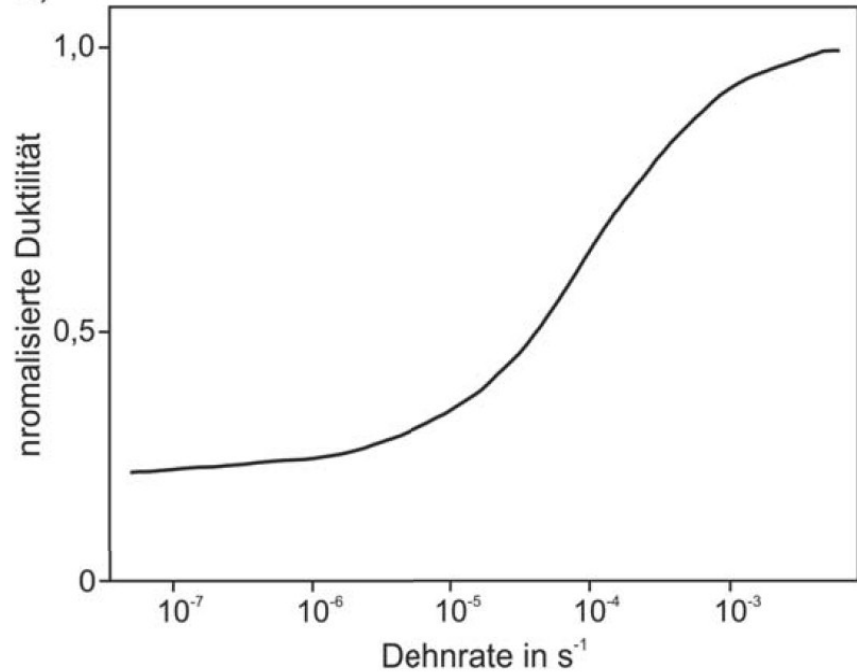
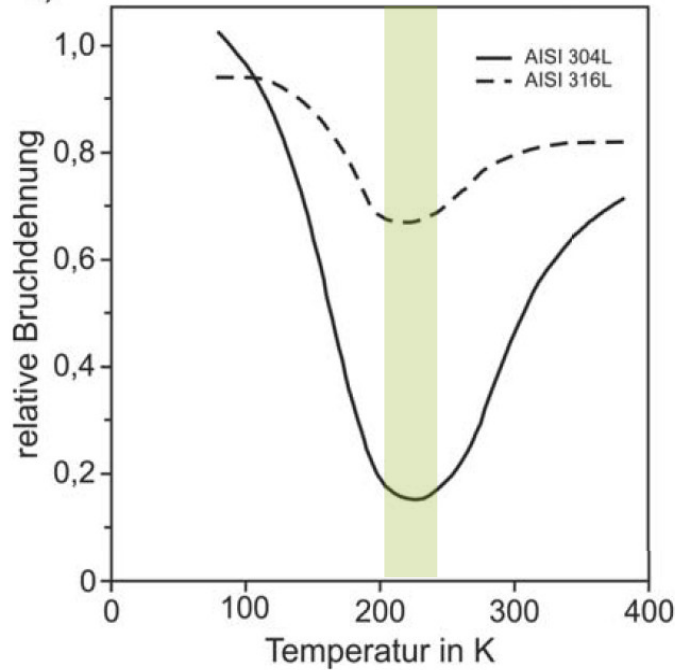
## 2. Anwendung im PKW-Bereich: zu Frage A

Prüfbedingungen: - 50°C, 40 MPa H<sub>2</sub>,  $\epsilon=1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



## 2. Anwendung im PKW-Bereich: zu Frage A

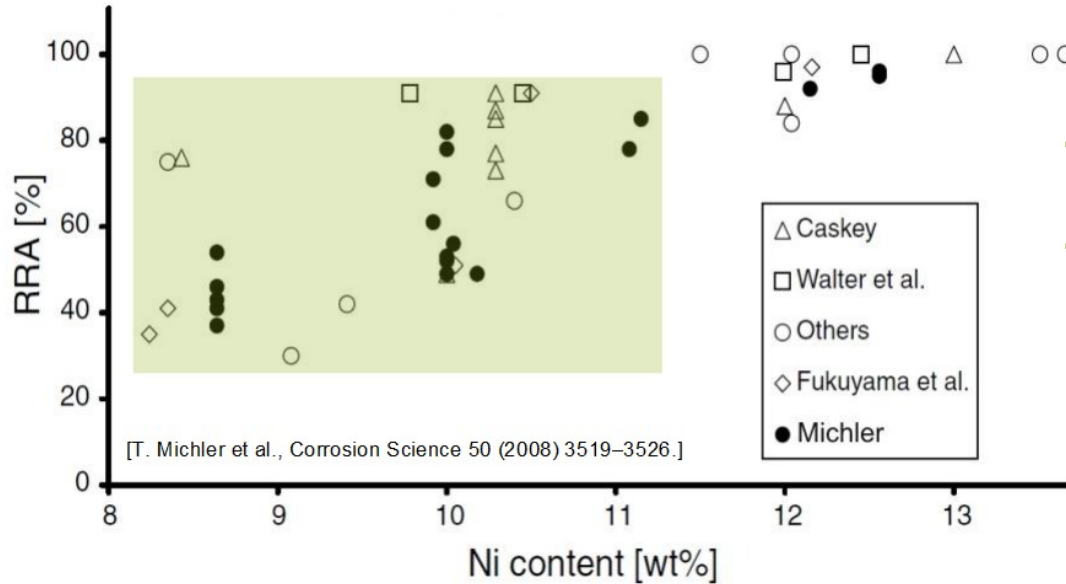
Einfluss von Temperatur und Dehnrage auf relative Duktilität (meist  $Z_{rel}$  [RZ] oder  $A_{rel}$  [RA])





## 2. Anwendung im PKW-Bereich: zu Frage B

Prüfbedingungen: 20°C, 70 MPa H<sub>2</sub>



- RRA = relative reduction of area (rel. Brucheinschnürung H<sub>2</sub>/Luft, „RZ“)
- Starke Streuung der Versuchsergebnisse bei niedrigen Ni-Gehalten: Ursachen?

### 3. Einfluss der Produktion: Was lässt sich technisch beeinflussen?

1.

---

2.

---

3.

---

4.

---

5.

---

6.

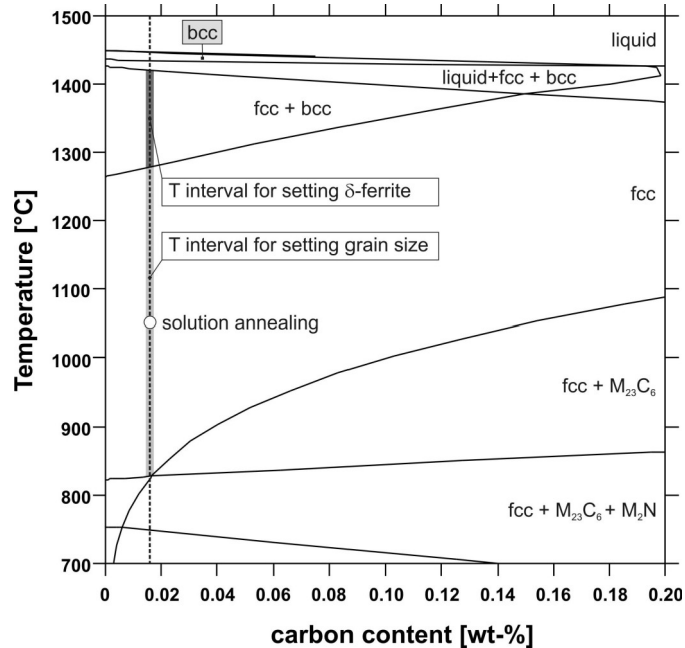
---



Rundzugproben aus 1.4307 zur  
Prüfung in Druckwasserstoff

# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / $\delta$ -Ferrit

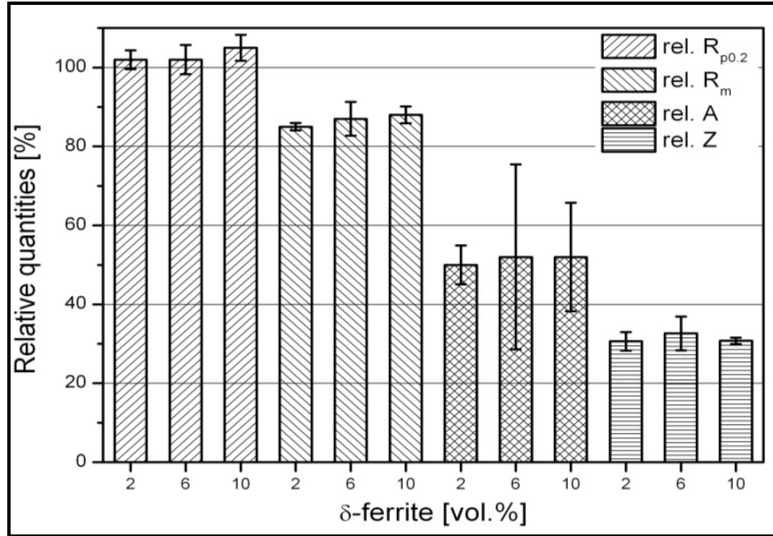
## Variation des Volumengehaltes in 1.4307



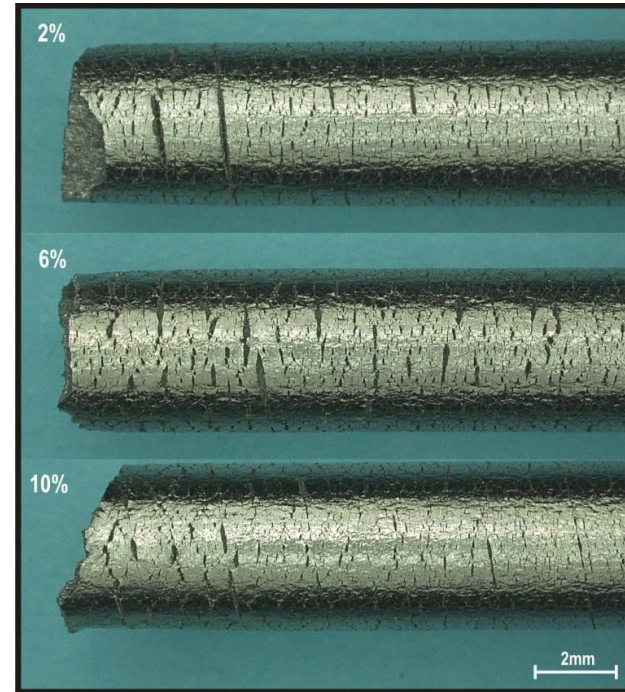
Temp. (°C)	Zeit (min)	$\delta$ -Ferr. (%)	d ( $\mu\text{m}$ )
1300	5	2	64
1320	5	6	61
1340	5	10	60

# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / $\delta$ -Ferrit

## Variation des Volumengehaltes in 1.4307

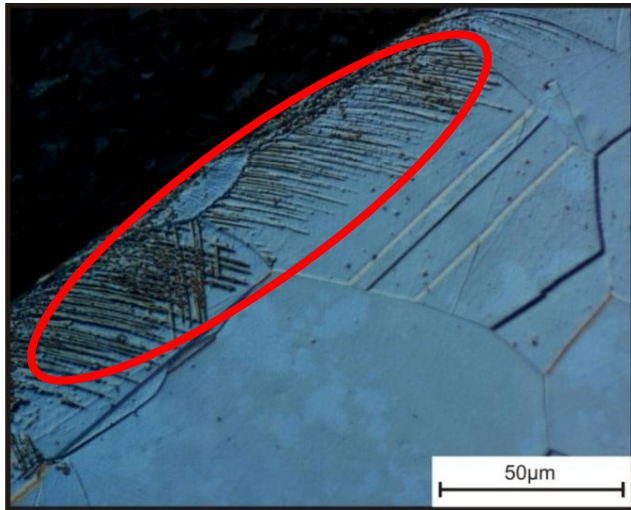


Einfluss der Volumengehaltes an  $\delta$ -Ferrit auf die mechanischen Eigenschaften bei Zugprüfung in  $H_2$  (25°C, 400bar)

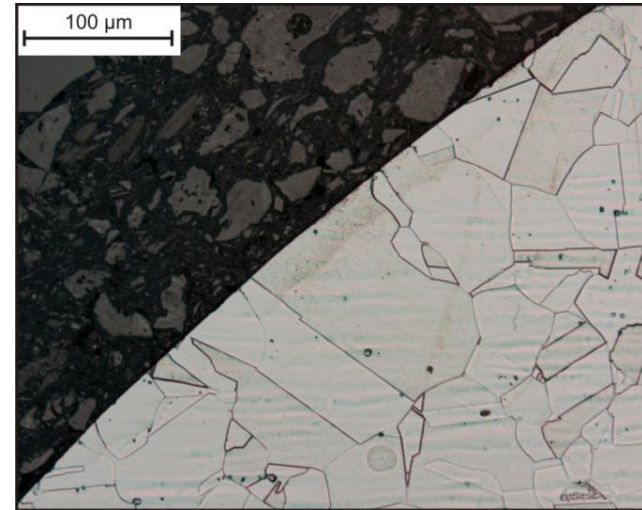


# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Martensit (Oberfläche)

## Verformungsinduzierter Martensit an der Oberfläche



Bearbeitungszustand 1.4307  
(gedreht, Querschliff)

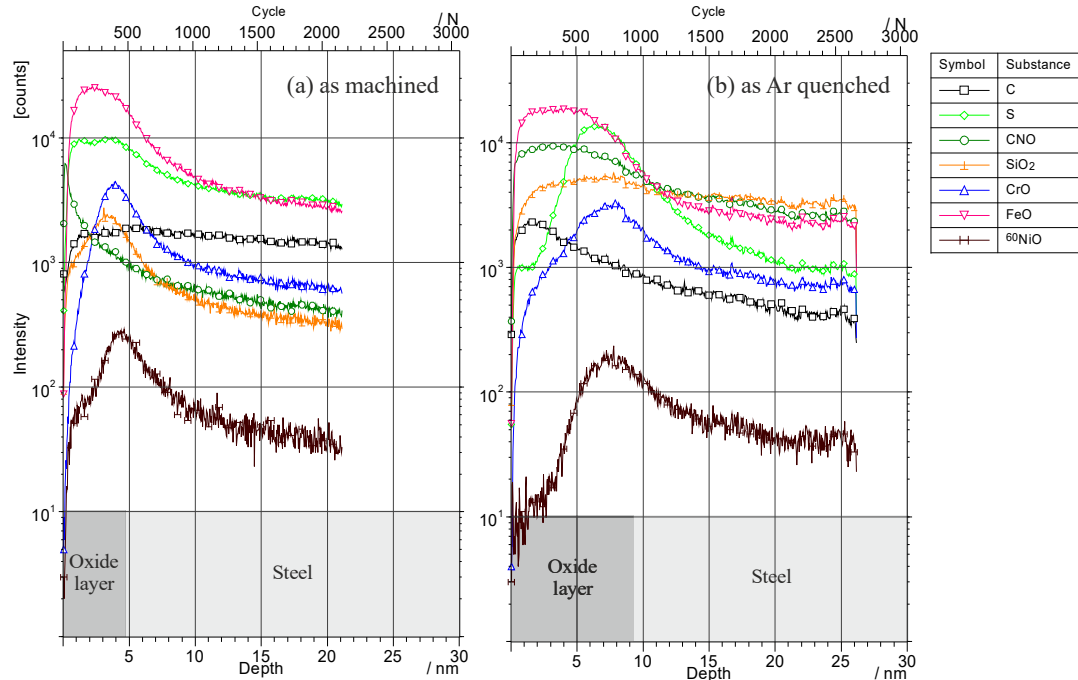


Lösungsglühen: 1050°C, 30 min  
Ar-Gasabschreckung

=> Einfluss auf Oberfläche durch Oxidation => „SIMS“

# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Martensit (Oberfläche)

## Verformungsinduzierter Martensit an der Oberfläche

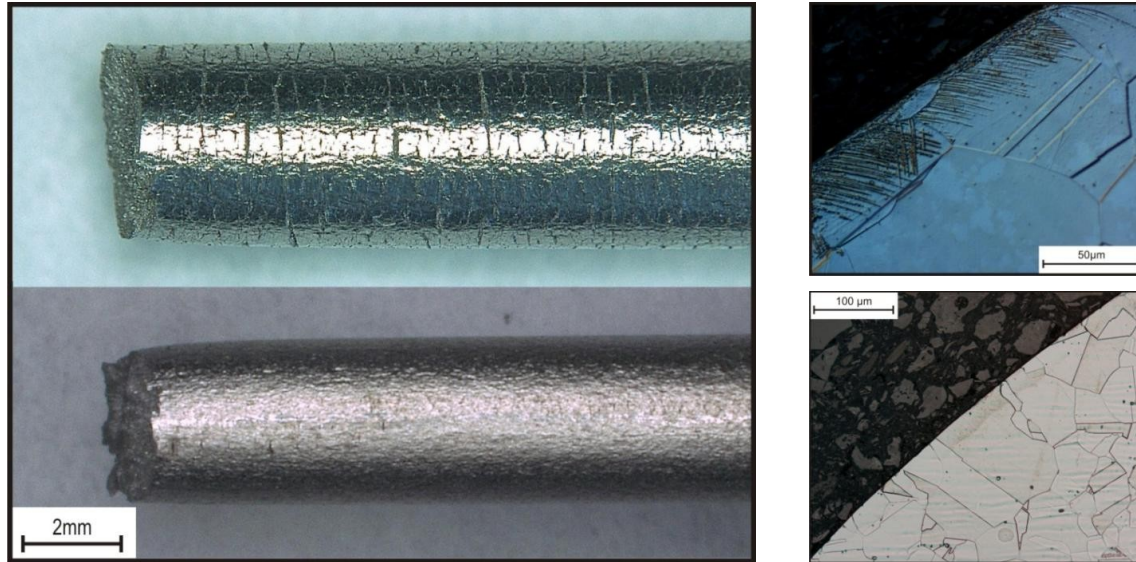


- SIMS-Messung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und des Bindungszustandes der Elemente
- Motivation: Oberfläche ist nach Vakuum-WB mit Ar-Gasabschreckung sichtbar oxidiert (dunkel)
- SIMS erlaubt u.a. Messung der Oxidschichtdicken



# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Martensit (Oberfläche)

## Verformungsinduzierter Martensit an der Oberfläche



Probenoberflächen nach Prüfung in H<sub>2</sub>-Gas (25°C, 40 MPa) bei RT.

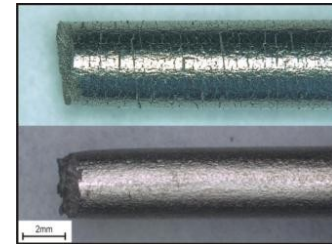
Wie unterscheiden sich die Oberflächen der Proben?

# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Martensit (Oberfläche)

## Verformungsinduzierter Martensit an der Oberfläche

Zustand	Atm.	R <sub>p0.2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]	Z [%]	RZ [%]
Bearbeitungs- zustand	air	223	632	74	82	31
	air	232	643	75	82	
	H2	232	544	36	23	
	H2	234	545	39	27	
lösungs- geglühter Zustand	air	223	650	72	81	53
	air	217	632	74	81	
	H2	216	605	66	40	
	H2	212	642	70	46	

$$RZ = \frac{Z_{H_2}}{Z_{air}} \cdot 100$$



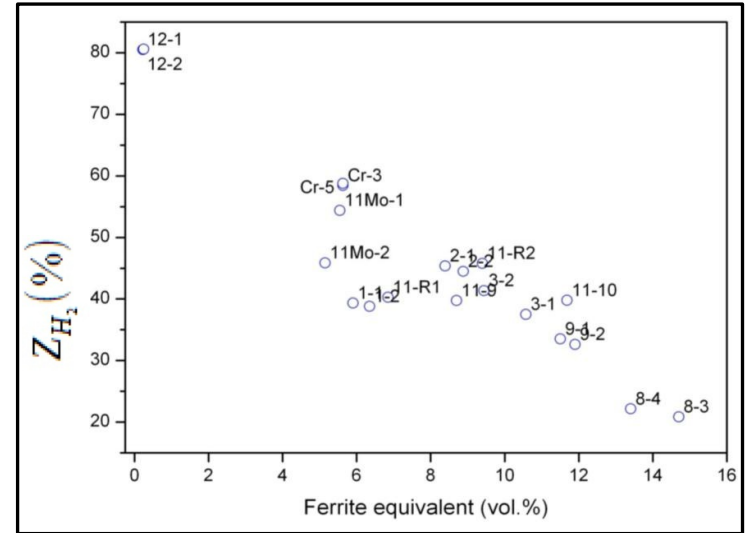


# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Martensit (Volumen)

## Verformungsinduzierter Martensit im Volumen



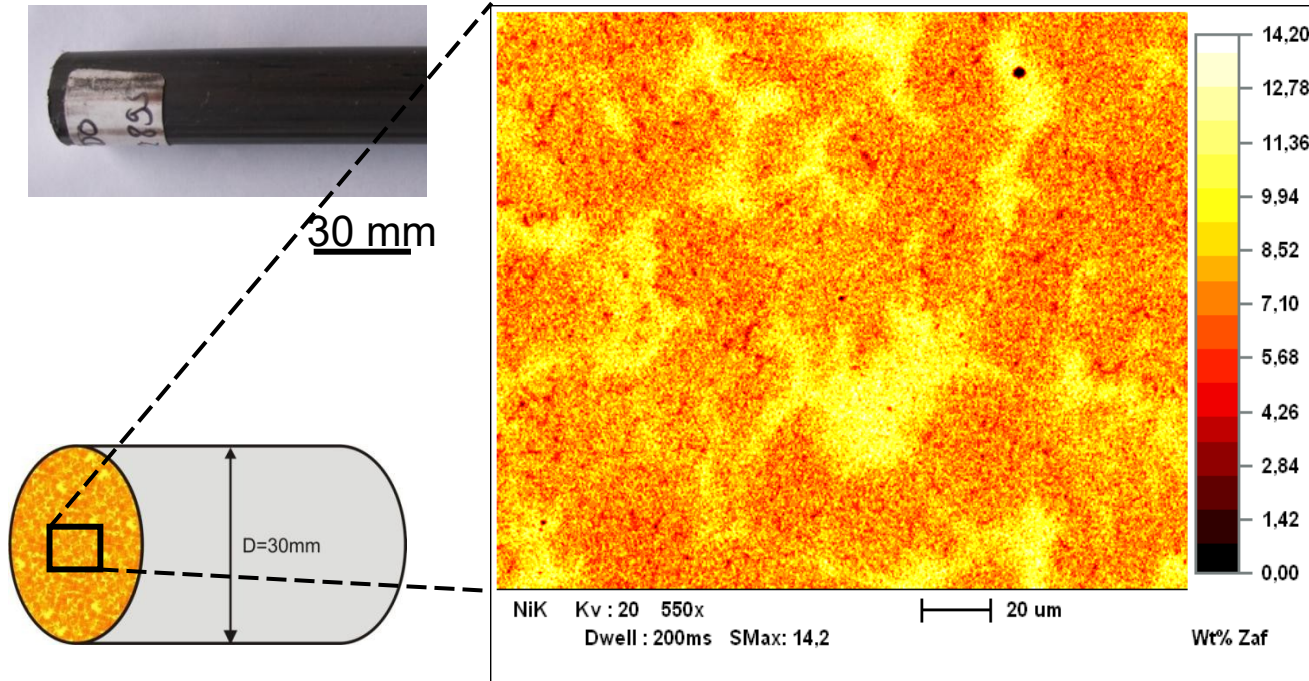
Längsschliff 1.4307 nach Zugprüfung  
=> Was fällt auf ?



Korrelation der Brucheinschnürung in  $H_2$  mit dem Ferritgehalt (~ Martensitgehalt) nach Zugprüfung. (Material Nr. 12: 1.4435; alle anderen Stähle sind Abwandlungen innerhalb der Leg.-Spanne von 1.4307)

# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Seigerungen

## Ni-Mikroseigerung im Querschliff (1.4307)



# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Seigerungen

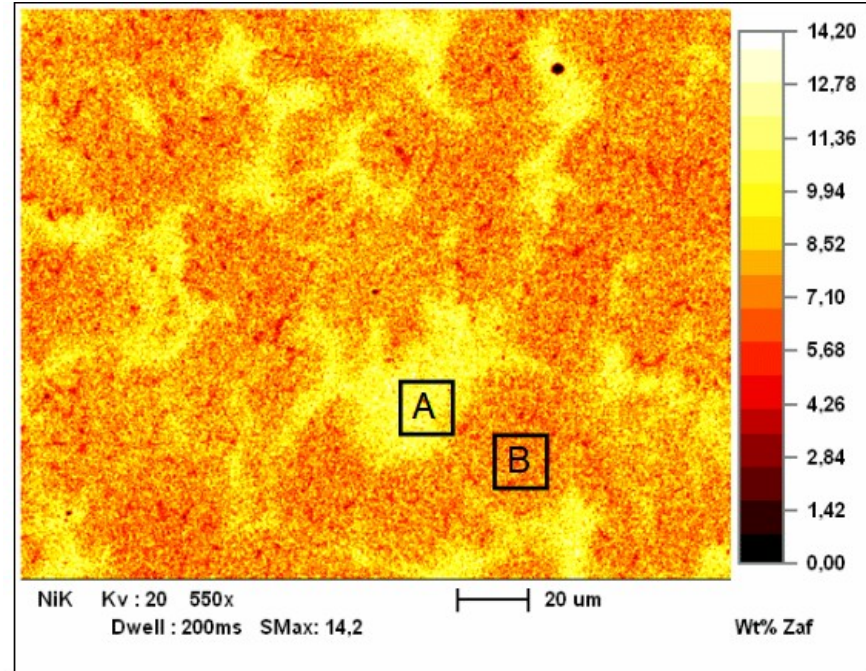
## Co-Seigerungen der Legierungselemente (1.4307)

A

Si 1.6  
Mo 0.8  
Cr 19.1  
**Mn 2.8**  
Fe 63.1  
**Ni 11.1**  
Cu 0.9  
**C 0.023**  
**N 0.078**

B

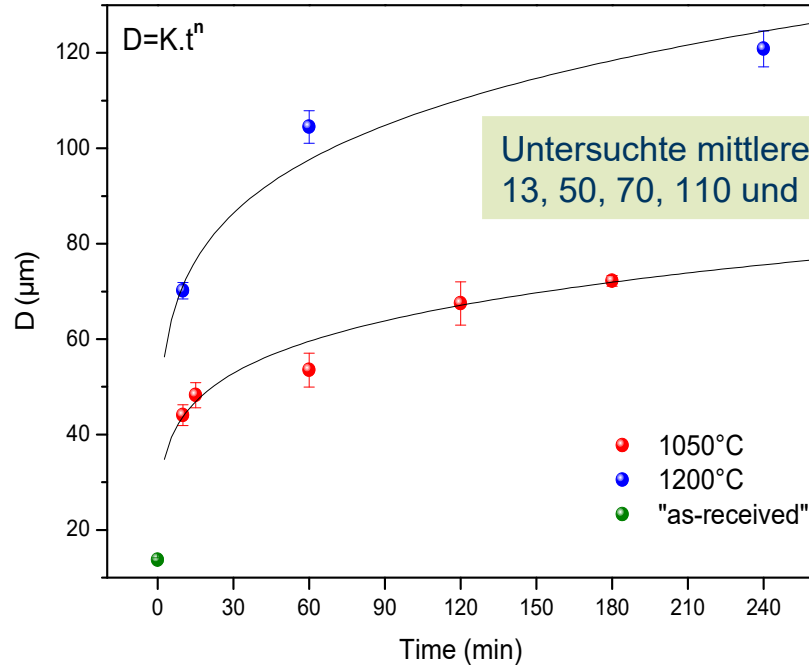
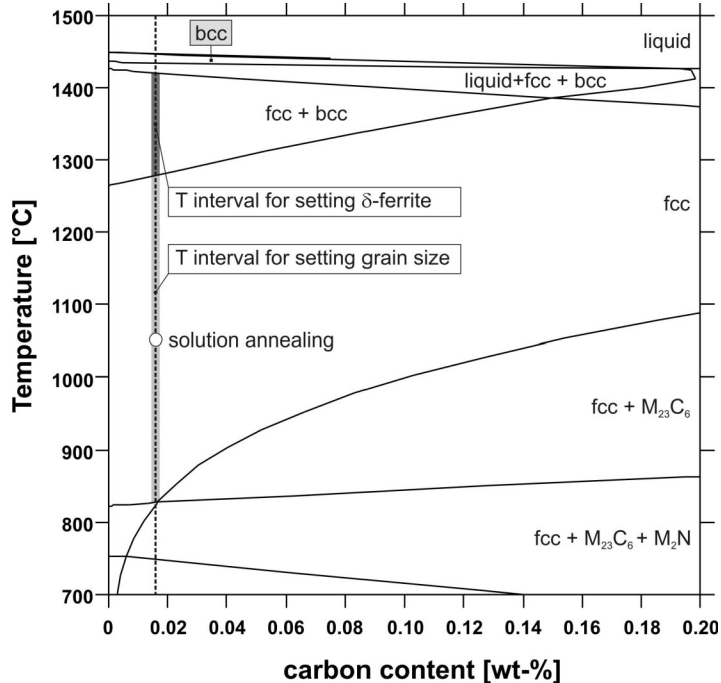
Si 1.1  
Mo 0.5  
Cr 18.9  
**Mn 1.6**  
Fe 69.9  
**Ni 7.5**  
Cu 0.5  
**C 0.017**  
**N 0.061**



FRAGE: Auf welche Weise kann fertigungstechnisch Einfluss auf Seigerungen genommen werden?

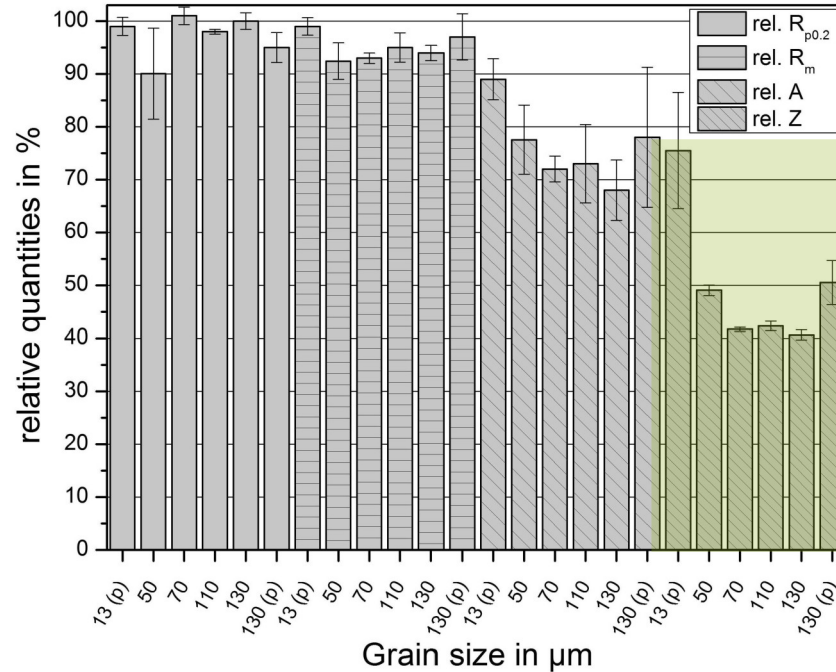
# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Korngröße

## Variation der Korngröße (1.4307)



# 3. Einfluss der Fertigung: Gefüge / Korngröße

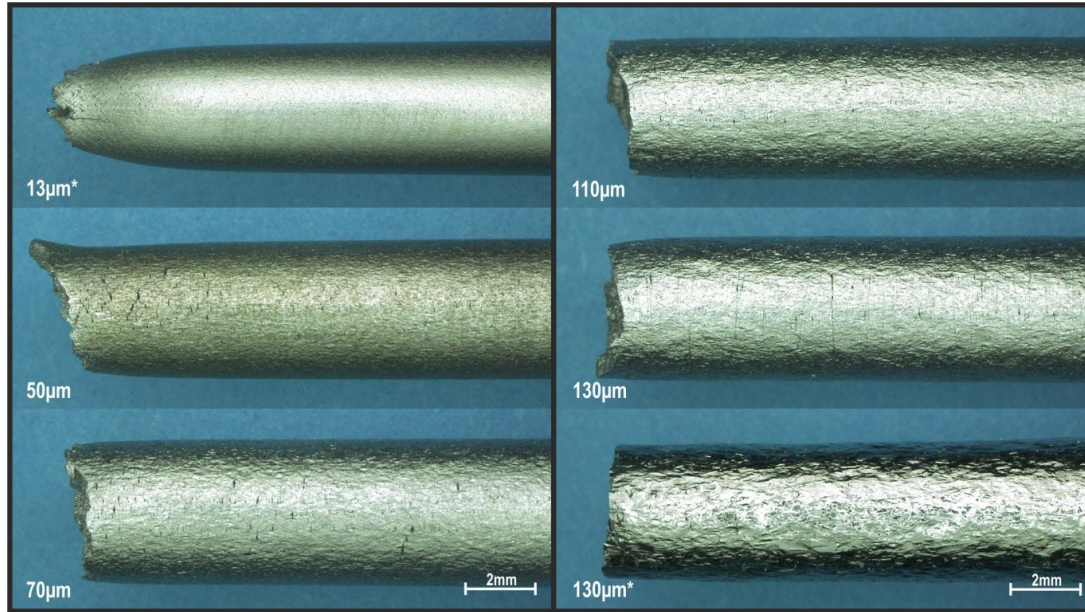
Relative mechanische Kennwerte (25°C, 40MPa H<sub>2</sub>)





# 3. Einfluss der Produktion: Gefüge / Korngröße

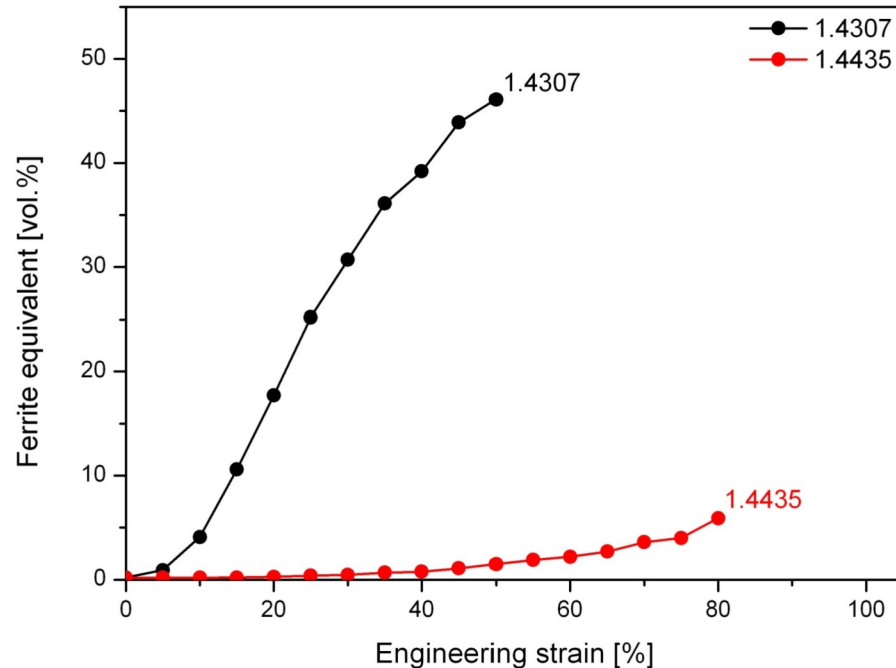
## Oberfläche und Brucheinschnürung Z nach Zugprüfung in H<sub>2</sub>



- Proben mit Index „\*“ wurden vor der Zugprüfung poliert, alle übrigen Proben wurden im Zustand „gedreht & lösungsgeglüht“ geprüft
- FRAGE: Welche Unterschiede hinsichtlich der resultierenden Oberflächen und der Brucheinschnürungen fallen Ihnen auf?

# 4. Aktuelle Forschung

## Kostengünstige Austenite für H<sub>2</sub>-Anwendungen



- Grafik zeigt den Anstieg des Ferrit-Äquivalents in Abhängigkeit der plastischen Dehnung (Zugversuch)
- „Ferrit-Äquivalent“ ist proportional zur Menge des Verformungsmartensits.
- Verformungsmartensit wirkt sich negativ auf Beständigkeit gegen H<sub>2</sub>-Versprödung aus und muss daher vermieden werden.
- Menge abhängig von globaler und lokaler Austenitstabilität.

# 4. Aktuelle Forschung

## Kostengünstige Austenite für H<sub>2</sub>-Anwendungen: Entwicklung „W19“

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
W19	0.12	--	10	13	8	--	--	2.5

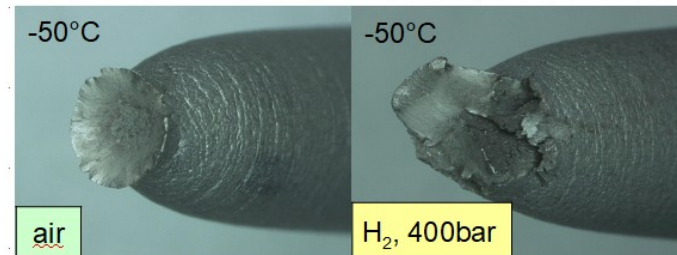
Alloy	R <sub>p0.2</sub> [Mpa]	R <sub>m</sub> [Mpa]	A [%]	Z [%]	RZ [%]
W19	276	711	80	70	84
	256	656	78	83	
1.4435	316	783	81	75	94
	298	727	73	80	

**C + Mn:**

$\gamma$ -GG  $\uparrow$  &  $\gamma \rightarrow \alpha'$   $\downarrow$

**Al:** SFE  $\uparrow$

H <sub>2</sub>
air

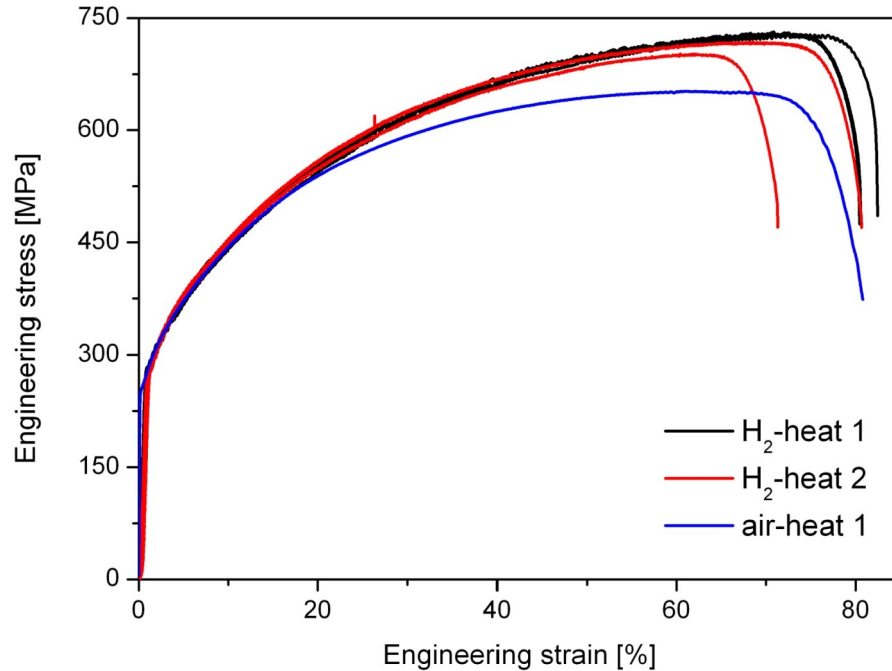


75% duktiler Bruch in H<sub>2</sub>



# 4. Aktuelle Forschung

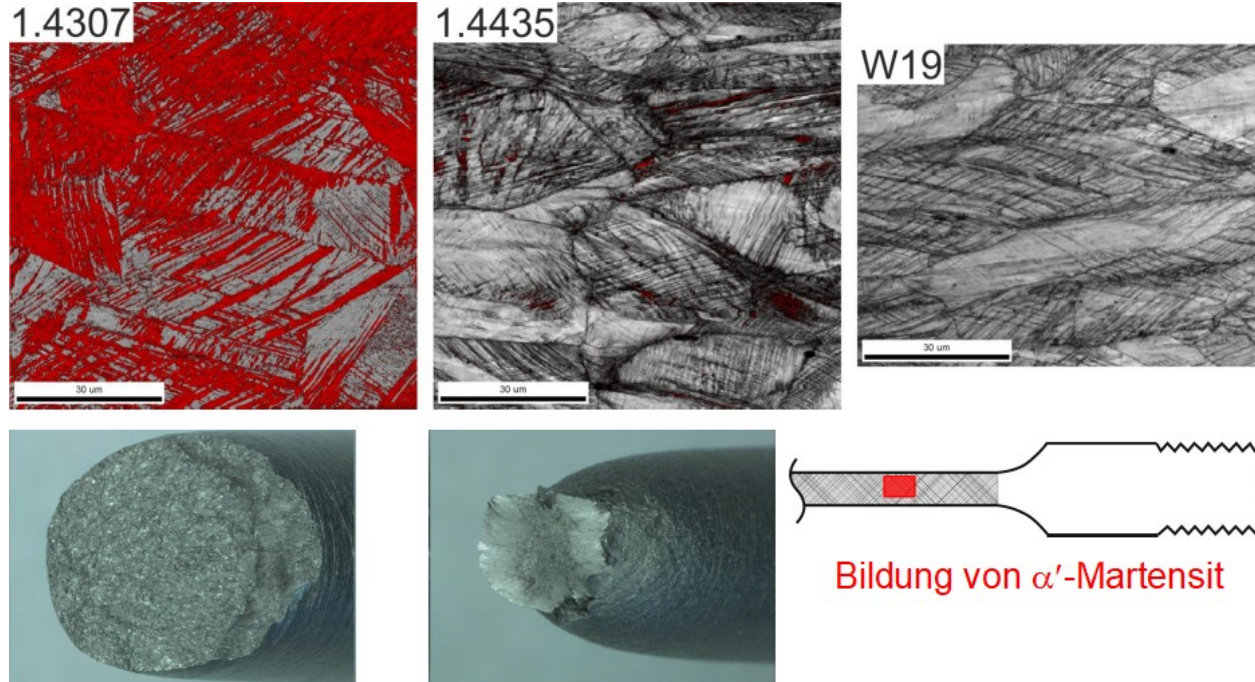
## Zugversuche „W19“ in 400bar H<sub>2</sub> und in Luft bei -50°C



- Prüfbedingungen 400bar H<sub>2</sub> / -50°C deutlich „schärfer“ als 400bar H<sub>2</sub> / RT
- Versprödungsmaximum liegt im Bereich um T=-50°C (Einfluss H-Diffusion und Austenitstabilität)
- Entwicklung „W19“ zeigt bei diesen Bedingungen duktilen Verhalten, obwohl nur 8 Ma.-% Ni (+ kein Mo) enthalten sind.
- FRAGE: Welche Aspekte sprechen gegen einen industriellen Einsatz von „W19“ ?

# 4. Aktuelle Forschung: Referenz 1.4435 vs. W19

EBSD nach Zugprüfung bei  $-50^{\circ}\text{C}$ , 400bar  $\text{H}_2$ ,  $\epsilon=5.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



# Zusammenfassung

1. Nahezu alle Metalle verspröden durch die Aufnahme von Wasserstoff.
2. Auch austenitische Stähle können durch gasförmigen (Umgebungs-) Wasserstoff verspröden.
3. Notwendige Randbedingung: H muss in den Werkstoff eindiffundieren.
4. Zugprüfung in Druckwasserstoff ist (eine mögliche) Prüfmethode, alternativ Beladung mit H.
5. Untersucht wurden fertigungsbedingte Einflüsse: Gehalt an  $\delta$ -Ferrit, Präsenz von Oberflächenmartensit, Gehalt an Verformungsmartensit, Korngröße, Austenitstabilität (global und lokal)
6. In der Literatur i.d.R. nur Korrelation von globaler Zusammensetzung mit Stabilität und Neigung zur H<sub>2</sub>-Versprödung (viel zu starke Vereinfachung !)
7. Erheblicher Einfluss auf H<sub>2</sub>-Versprödung durch Korngröße, globaler und lokaler (seigerungsbedingt) Austenitstabilität sowie Oberflächenmartensit.
8. Legierungsentwicklung muss globale und lokale (seigerungsbedingte) Effekte berücksichtigen; Ansatz für Calphad-Legierungsentwicklung unter Verwendung neuronaler Netzwerke und/oder softwarebasiertes „segregation engineering“

# Überprüfungsfragen

1. Wieso zählt Wasserstoff nicht zu den erneuerbaren Energien?
2. Wie kann sich Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Metallen auswirken?
3. Was verstehen Sie unter einem metastabilen austenitischen Stahl?
4. Welche fertigungstechnischen Möglichkeiten zur Beeinflussung des Gefüges austenitischer Stähle kennen Sie?
5. Wie lässt sich die Korngröße eines austenitischen Stahls reduzieren?
6. Erklären Sie die Analysemethode „SIMS“.
7. Welche ungefähre Dicke hat die natürliche Oxidschicht auf einem austenitischen rostfreien Stahl?
8. Welche Anforderung muss ein austenitischer Stahl erfüllen, um beständig gegen Wasserstoff-(Umgebungs-)-Versprödung zu sein?
9. Welche fertigungstechnischen Herausforderungen resultieren aus der Verwendung von Al als LE?
10. Wie wirken sich Seigerungen auf die lokale thermodynamische Stabilität eines Austenits aus?

# Literatur

1. Martin, Mauro Sebastian, Development of lean alloyed austenitic stainless steels with a high resistance to hydrogen environment embrittlement, ISBN: 978-3-943063-09-7

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit und Ihre Mitarbeit !

Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber  
Fakultät für Maschinenbau  
Lehrstuhl Werkstofftechnik  
Universitätsstr. 150, IC 03-319  
D-44801 Bochum