



Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Masterarbeit



Wasserstoffaufnahme von Armco  
Reineisen und L80 Ölfeldstahl unter  
verschiedenen Bedingungen

Mathias Truschner, BSc

September 2019

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 03.09.2019



---

Unterschrift Verfasser/in  
Mathias, Truschner  
Matrikelnummer: 01335402

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben verfasst.

Großer Dank gilt ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, der mich von Beginn an durch seine große Leidenschaft für das Fach Korrosion begeistern konnte. Er hat es mir nicht nur ermöglicht meine beiden Abschlussarbeiten in einer überaus angenehmen Atmosphäre zu verfassen, sondern auch täglich sowohl fachlich, als auch menschlich vieles dazuzulernen.

Bei dem Leiter des Lehrstuhls, Univ.-Prof. Dr. Thomas Prohaska, möchte ich mich für die hervorragende Infrastruktur, die mir zum Erstellen meiner Arbeit zur Verfügung gestellt wurde, bedanken.

Weiters gilt ein besonderer Dank meinem Betreuer, Dipl.-Ing. Anton Trautmann, der mir in jeder erdenklichen Hinsicht mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Christoph Dittmann, von der voestalpine Tubulars GmbH in Kindberg, danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Sauer gasversuche.

Michael Handler, von der Breitenfeld Edelstahl AG, möchte ich meinen Dank für die Durchführung der chemischen Analysen aussprechen.

Beim technischen Team, dem Sekretariat und allen meinen Kollegen möchte ich mich für die nette Aufnahme und die Unterstützung in allen Bereichen bedanken.

Tiefster Dank gilt zudem meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Brigitte und Johann, sowie meiner Schwester Anja für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Besonderer Dank gilt auch meiner Freundin, Ines Marie Maier, die mich nicht nur bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt hat, sondern auch mit ihrem fröhlichen Wesen in allen Lebenssituationen den Rücken stärkt, und es versteht, mich zum Lachen zu bringen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Studienkollegen und Freunden, die mich während des gesamten Studiums begleitet haben.

## Kurzfassung

Armco-Eisen und L80-Stahl (nach API 5CT) wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Wasserstoff beladen, da die Wasserstoffmenge, die während des Betriebs und im Laboratorium aufgenommen wird, oft nur unzureichend bekannt ist. Diese beiden Materialien wurden in Natriumchlorid-Lösungen (NaCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sowohl mit als auch ohne Zusatz von Thioharnstoff (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) und in H<sub>2</sub>S-gesättigter NaCl/CH<sub>3</sub>COOH-Lösung (NACE TM0177) bei Ruhepotential beladen.

Zusätzlich wurde die kathodische Beladung bei einer Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup> in NaCl- und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen durchgeführt, beide mit Thioharnstoff Zusatz. Die Beladungsdauer lag bei beiden Verfahren zwischen 2 und 336 Stunden. Vor der Beladung wurden die Proben in Aceton gereinigt und ihr Grundwasserstoffgehalt bestimmt. Nach dem Beladen wurden die Proben mit Siliziumkarbidpapier (Körnung 120) geschliffen und der Wasserstoffgehalt mit einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle nach Trägergasheißextraktion bei 950 °C gemessen.

Die meisten Auslagerungsversuche bei Ruhepotential führten zu Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 1 Gew.-ppm, während die kathodische Beladung zu Werten von bis zu 4 Gew.-ppm führte. Darüber hinaus lieferte der Test nach NACE TM0177 die höchsten Wasserstoffkonzentrationen und war der einzige Test, der für das Armco-Eisen höhere Wasserstoffkonzentrationen als für den L80-Stahl zeigte.

## Abstract

Armco iron and L80 steel (according to API 5CT) were charged under various conditions due to the lack of knowledge of the amount of hydrogen, which is absorbed during operation and laboratory charging. These two materials were charged in electrolytes with sodium chloride (NaCl), sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ), both with and without addition of thiourea ( $CH_4N_2S$ ) and in  $H_2S$  saturated NaCl/ $CH_3COOH$  solution (NACE TM0177) at open circuit potential.

Additionally, cathodic charging was done in sodium chloride and sulfuric acid, both with thiourea added at a current density of  $1 \text{ mA/cm}^2$ . The charging time was between 2 and 336 hours for both methods. Prior to the charging the specimens were cleaned in acetone and the bulk hydrogen content of the two materials was determined. After charging, specimens were ground with silicone carbide paper (grit 120) and the hydrogen content was measured with a thermal conductivity cell after hot extraction at  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Most of the immersion tests at open circuit potential resulted in hydrogen concentrations of up to 1 wt.-ppm, while cathodic charging led to values of up to 4 wt.-ppm. In addition, the NACE TM0177 test provided the highest hydrogen concentrations and was the only test to show higher hydrogen concentrations for the Armco iron than for the L80 steel.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung.....</b>	<b>I</b>
<b>Kurzfassung.....</b>	<b>III</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil.....</b>	<b>3</b>
2.1 Wasserstoffbeladung .....	3
2.1.1 Auslagerung .....	4
2.1.2 Elektrochemische Beladung .....	8
2.1.3 Druckwasserstoffbeladung .....	13
2.1.4 Elektrodengift .....	15
2.2 Wasserstoffaufnahmequellen in der Praxis .....	19
2.2.1 Wasserstoffaufnahme vor der Belastung .....	19
2.2.2 Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz.....	23
<b>3 Praktische Versuche .....</b>	<b>27</b>
3.1 Werkstoffe.....	27
3.1.1 Chemische Analyse .....	27
3.1.2 Gefüge .....	28
3.1.3 Mechanische Eigenschaften .....	33

3.2	Beladungsmethoden .....	34
3.2.1	Auslagerung .....	34
3.2.2	Elektrochemische Beladung .....	36
3.2.3	Druckwasserstoffbeladung .....	37
3.2.4	H <sub>2</sub> S Beladung .....	38
3.3	Analysemethoden .....	40
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>41</b>
4.1	Auslagerung.....	42
4.2	Elektrochemische Beladung .....	44
4.3	Druckwasserstoffbeladung.....	46
4.4	H <sub>2</sub> S Beladung .....	47
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>48</b>
5.1	Mechanismen.....	48
5.2	Stromdichte.....	51
5.3	Elektrodengift.....	55
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>61</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>65</b>



# 1 Einleitung

Wasserstoff wird oft als Energieträger der Zukunft bezeichnet und dürfte in den kommenden Jahrzehnten eine Schlüsselrolle beim Einsatz erneuerbarer Energie spielen, wobei die Handhabung und die Gefahren von Wasserstoff dabei aber nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Schon Ende des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich Wissenschaftler mit dem kleinsten Element im Universum. So fand *Johnson* im Jahre 1874 erstmals einen Zusammenhang zwischen der Versprödung von Stahl nach der Auslagerung in Säuren und der Aufnahme von Wasserstoff [1]. 1902 postulierte *Lord Rayleigh* Ergebnisse über seine Forschung mit Wasserstoff in der Atmosphäre, wobei auf 10000 Teilchen nahezu zwei Wasserstoffteilchen kommen [2]. Der Gefahr der Wasserstoffversprödung bei Materialien liegt aber nicht der natürlich vorkommende Wasserstoff in der Atmosphäre zugrunde, sondern kommt es vielmehr auf chemische Reaktionen, die zur Bildung größerer Mengen an Wasserstoff und zur Aufnahme von diesem in das Material führen, an. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Frage, wieviel Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen wird und welche Mechanismen dafür verantwortlich sind.

Besonders kritisch im Hinblick auf die Aufnahme von Wasserstoff wirkt neben stark treibenden Kräften, wie Druck, Temperatur, oder elektrischen Strömen auch das Vorhandensein von Elektrodengiften, da diese Substanzen durch ihre Anwesenheit die Aufnahme von Wasserstoff in das Material fördern. Um die Gefahr der Wasserstoffversprödung besser vorhersagen zu können, ist es notwendig, die Mechanismen, welche der Wasserstoffaufnahme zugrunde liegen, zu verstehen.

In dieser Arbeit werden zunächst die Mechanismen der elektrolytischen Wasserstoffaufnahme unter Ruhepotential und einer angelegten Spannung, sowie der Mechanismus der Wasserstoffaufnahme in einer Gasatmosphäre behandelt. Darüber hinaus wird neben den Einflussfaktoren auf verschiedene

Belademechanismen, insbesondere aber auf die Wirkung von Elektrodengiften als Promotoren oder Rekombinationshemmer eingegangen. Um eine Verbindung zwischen der Wasserstoffbeladung im Labor und der Wasserstoffaufnahme unter Realbedingungen herzustellen, werden in der vorliegenden Arbeit Wasserstoffquellen in der Praxis behandelt, die nach den Gesichtspunkten der Wasserstoffaufnahme in der Bauteilherstellung und der Aufnahme im Bauteileinsatz unterschieden werden.

Im praktischen Teil dieser Arbeit werden Versuchsdurchführungen und Ergebnisse von Wasserstoffbeladungsversuchen in verschiedenen Elektrolyten, sowie Autoklaventests in Wasserstoffatmosphäre behandelt. Dabei wurden Armco Reineisen und der Werkstoff L80 (nach API 5CT) als Versuchswerkstoffe untersucht, um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Gefüge und der aufgenommenen Wasserstoffmenge herzustellen. Durch die Veränderung verschiedener Parameter wurde eine Vielzahl an Ergebnissen gewonnen, welche es in Zukunft ermöglichen sollen, den aufgenommenen Wasserstoff in der Praxis zu ermitteln und dadurch die Gefahr einer Wasserstoffversprödung besser abschätzen zu können. Bei der Versuchsauswahl wurde Augenmerk auf praxisnahe Bedingungen gelegt, um eine Anwendung der Ergebnisse zu erleichtern. Für die Wissenschaft dient diese Arbeit als Grundwerkzeug zur Wasserstoffbeladung, sowie zur Durchführung von mechanischen Versuchen an wasserstoffbeladenen Proben. Mit den gewonnenen Ergebnissen ist es möglich, verschiedene Beladungsmethoden in Hinblick auf die gewünschte Aufnahmemenge zu optimieren.

## 2 Theoretischer Teil

Der theoretische Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Aufnahme von Wasserstoff eines Werkstoffes, wobei man grundlegend drei Arten der Wasserstoffaufnahme unterscheiden kann. Erstens kann eine Aufnahme durch Druck erfolgen und wird deshalb als Druckwasserstoffbeladung bezeichnet. Die zweite Möglichkeit für eine Aufnahme von Wasserstoff sind Korrosionsreaktionen, die in Form von Auslagerungsversuchen untersucht werden und oft als elektrolytische Wasserstoffbeladung bezeichnet werden. Die dritte Möglichkeit einer Aufnahme von Wasserstoff ist bedingt durch ein angelegtes Potential und ist als kathodische Wasserstoffbeladung bekannt.

In der Folge wird im theoretischen Teil auf verschiedene Einflussgrößen eingegangen, welche die Aufnahme des Wasserstoffes verändern können, wobei besonders der Einfluss eines Elektrodengifts hervorzuheben ist. Abschließend werden mögliche Wasserstoffquellen für die Wasserstoffaufnahme in der Praxis erarbeitet.

### 2.1 Wasserstoffbeladung

Die Aufnahme von Wasserstoff aus einem Umgebungsmedium in ein Material erfolgt durch mehrere Teilschritte, die sich zwar durch die Beladungsmethode unterscheiden, aber auch Gemeinsamkeiten aufweisen können. Grundsätzlich wird atomarer Wasserstoff benötigt, der an der Grenzfläche zwischen Medium und Festkörper in adsorbierter Form vorliegt und in weiterer Folge ins Metall absorbiert wird. In der Literatur werden zur Beladung eines Werkstoffes vorwiegend elektrochemische Methoden in neutralen [3,4] und sauren [5–9] Lösungen eingesetzt. Teilweise

werden zur Beladung von Proben auch die Auslagerung in korrosiven Medien [4,10] oder die Beladung unter erhöhtem Wasserstoffpartialdruck in Autoklaven [11] eingesetzt. Um die Rekombination von atomarem Wasserstoff an der Metalloberfläche hemmen zu können, werden zu den Elektrolyten Elektrodengifte zugegeben [4,6–8,10].

## 2.1.1 Auslagerung

### 2.1.1.1 Prinzip

Die einfachste Möglichkeit, eine Probe mit Wasserstoff zu beladen, ist die Auslagerung des Materials in einem korrosiven Medium. Die Teilschritte für die Aufnahme von Wasserstoff in einer sauren Lösung zeigt Abbildung 1.

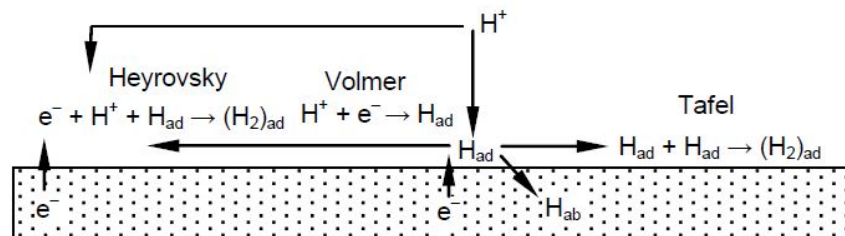
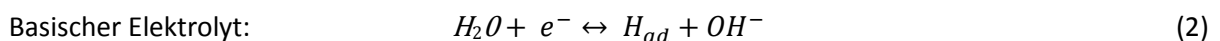
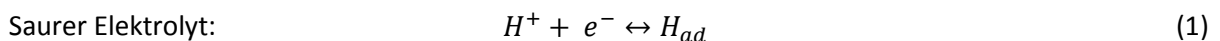
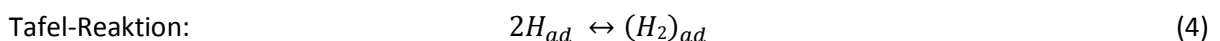


Abbildung 1: Reaktionen bei der Aufnahme von Wasserstoff in sauren Elektrolyten [12]

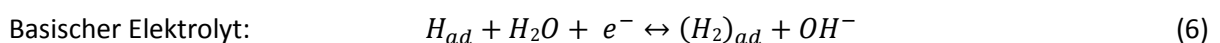
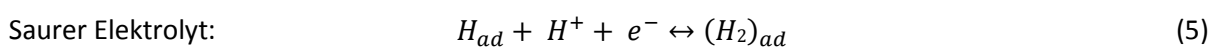
Wasserstoff entsteht nach der sogenannten Volmer Reaktion in wässrigen Lösungen gemäß folgender Gleichungen [12,13]:



Das an der Metalloberfläche adsorbierte Wasserstoffatom wird dabei abhängig von den Reaktionsbedingungen absorbiert, oder gemäß der Tafel-Reaktion desorbiert.



Eine weitere Möglichkeit der Desorption stellt der Heyrovsky-Mechanismus dar, bei dem es ebenfalls zu einer Rekombination zum  $H_2$ -Molekül gemäß folgender Gleichungen kommt:



Aufgrund der Bildung von lokalen Korrosionselementen findet die kathodische Wasserstoffabscheidung während des Korrosionsvorganges an unterschiedlichen Orten an der Probe statt.

### 2.1.1.2 Einflussgrößen

*Takagi* und *Toji* sehen die Beladungsdauer und das verwendete Medium als Haupteinflussgrößen für die Wasserstoffaufnahme bei Ruhepotential [14]. Das Gefüge des Werkstoffs spielt bei allen Beladungsarten eine Rolle und wird später näher behandelt.

#### Beladungsdauer

Bei der Betrachtung der Beladungsdauer ist in Abbildung 2 und Abbildung 3 ein annähernd ähnlicher Verlauf des Wasserstoffgehalts zu erkennen. Die starke Wasserstoffbeladung zu Beginn nähert sich einem Sättigungswert an, der durch den abnehmenden Konzentrationsgradienten im Material und der Bildung von Deckschichten erklärbar ist. Außerdem ist in Abbildung 2 der leichte Abfall des diffusiblen Wasserstoffgehalts bei der Lösung mit geringerem pH-Wert zu sehen. Man geht davon aus, dass umso früher der Sättigungswert erreicht ist, desto früher die Kurve wieder leicht abzusinken beginnt.

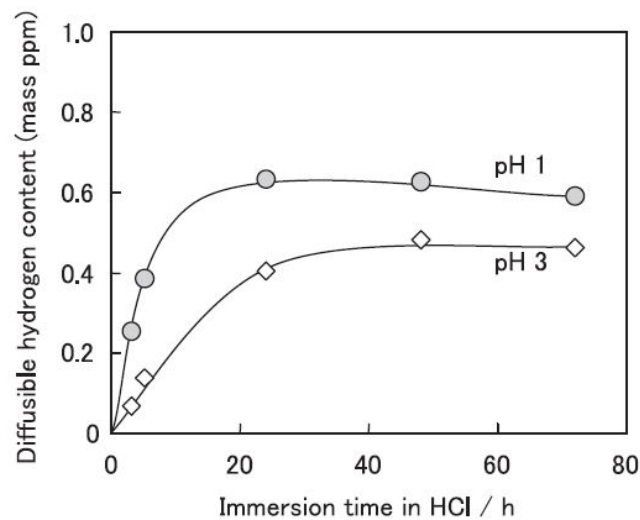


Abbildung 2: Einfluss der Beladungsdauer auf den diffusiblen Wasserstoffgehalt eines Dualphasenstahls [14]

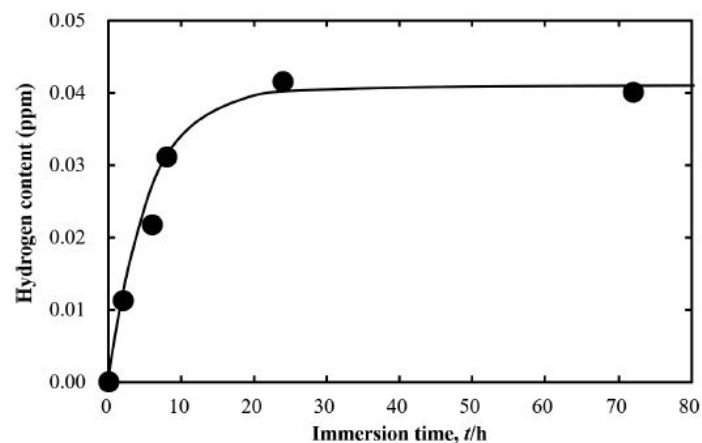


Abbildung 3: Einfluss der Beladungsdauer auf die Wasserstoffaufnahme eines martensitischen Stahls in einer basischen Lösung mit pH8 [15]

### Medium

Wie bereits erwähnt, übt das Medium bei einem Auslagerungsversuch einen erheblichen Einfluss auf den aufgenommenen Wasserstoff aus. In Abbildung 2 ist dabei ersichtlich, dass die aufgenommene Menge mit der Acidität des Mediums korreliert. *Takagi* und *Toji* haben deshalb auch den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffaufnahme und der Abtragsrate hergestellt [14]. In Abbildung 4 werden die Abtragsraten für drei unterschiedliche Beladungsmedien gezeigt. Bei Lösungen ohne Zugabe von Rekombinationsgiften liefern die größten Abtragsraten auch die größten Mengen an aufgenommenen Wasserstoff. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einem starken Korrosionsangriff mehr Wasserstoff an der Metalloberfläche gebildet wird als bei einem schwachen Korrosionsangriff.

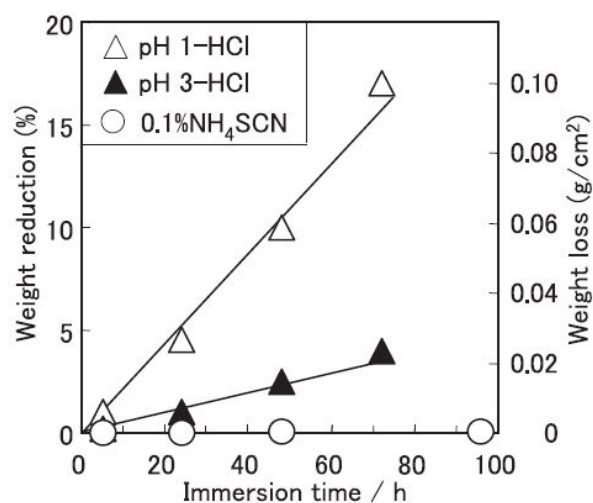


Abbildung 4: Abhängigkeit des Gewichtsverlustes eines Dualphasenstahls über die Zeit für drei unterschiedliche Lösungen [14]

Fujimoto, Sawada, Tada und Nishikata forschten an der Wasserstoffbeladung im pH-Wert-Bereich zwischen 8,3 und 12,4 unter Verwendung von Karbonatlösungen [15]. In Abbildung 5 wird gezeigt, dass es in schwach alkalischen Lösungen zu keiner Wasserstoffaufnahme kommt und bei geringeren pH-Werten das Korrosionspotential und die aufgenommene Wasserstoffmenge ansteigt. In Bikarbonatlösungen, im leicht alkalischen Bereich, bildet Stahl eine Pseudopassivschicht aus  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und/oder  $\text{FeCO}_3$ . Bei geringeren pH-Werten wird diese Pseudopassivschicht zerstört und dies führt zu einem stärkeren Korrosionsangriff und einer damit einhergehenden, erhöhten Wasserstoffaufnahme.

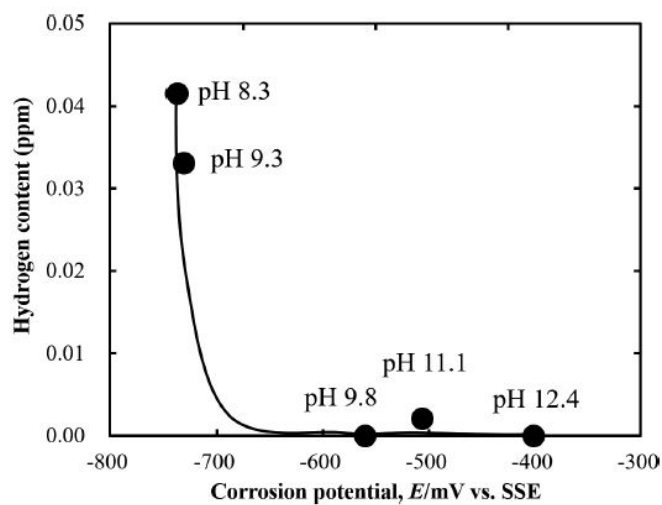


Abbildung 5: Einfluss des pH-Werts auf das Korrosionspotential und auf die Wasserstoffaufnahme im alkalischen Bereich [15]

Die niedrigen Wasserstoffkonzentrationen lassen aber auch darauf schließen, dass es im neutralen Bereich nur zu einem sehr geringen Korrosionsangriff kommt.

## 2.1.2 Elektrochemische Beladung

### 2.1.2.1 Prinzip

Bei der elektrochemischen Beladung agiert die Probe als Kathode und meist eine Elektrode aus Platin als Anode. Das Prinzip der elektrochemischen Wasserstoffbeladung ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

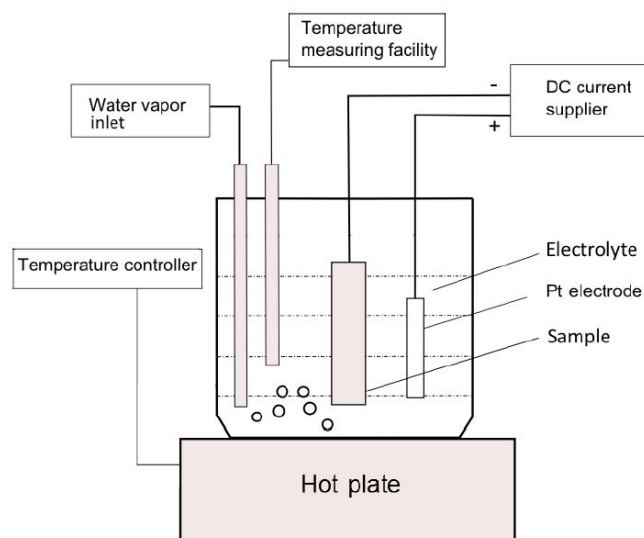


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus einer elektrochemischen Zelle zur kathodischen Wasserstoffbeladung [10]

Im Gegensatz zur Wasserstoffbeladung durch Korrosion kann die kathodische Wasserstoffbeladung auch in einem neutralen Medium durchgeführt werden. Dabei bildet sich atomarer Wasserstoff durch die chemische Reduktion von Wasser an der kathodisch polarisierten Elektrode:



Adsorbierte Wasserstoffatome können, wie schon in Gleichung (3) beschrieben, absorbiert oder gemäß Gleichungen (4) oder (6) zu Wasserstoffmolekülen rekombiniert werden [16].

### 2.1.2.2 Einflussgrößen

Für die elektrochemische Wasserstoffbeladung gelten in der Literatur die Beladungsstromdichte [7,17,18], die Beladungsdauer [5,7], das Beladungsmedium [9,17] und der Gefügestand [7] als Haupteinflussgrößen.



## Beladungsdauer

Bei der elektrochemischen Beladung ist, wie bei der Auslagerung, bei längeren Beladungsdauern das Erreichen eines Sättigungswertes zu erkennen. Dieser Sättigungswert wird bei milden Bedingungen und niedrigen Beladungsstromdichten erst später erreicht. Zudem zeigt Abbildung 7 schon bei geringen Zeiten eine deutliche Wasserstoffaufnahme, dies insbesondere bei erhöhten Beladungsströmen.

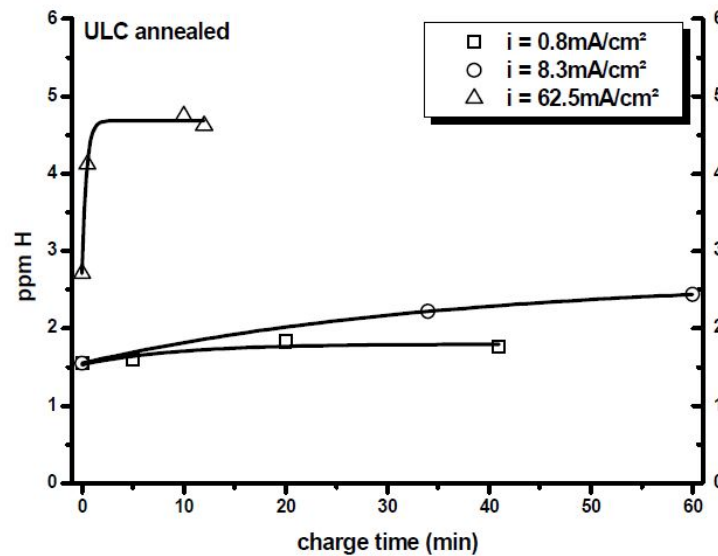


Abbildung 7: Wasserstoffaufnahme für einen angelassenen „Ultra Low Carbon“ Stahl bei verschiedenen Beladungsströmen [7]

## Medium

Wie schon erwähnt, können kathodische Beladungsversuche im Gegensatz zur Auslagerung auch in neutralen Lösungen durchgeführt werden. In neutralen und leicht alkalischen Lösungen können sich aber leichter Deckschichten bilden, die wiederum eine Absorption des Wasserstoffs verlangsamen. In sauren Lösungen kommt es zudem zu einer Überlagerung von Korrosionsreaktionen mit der kathodischen Polarisation des Materials. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, hängt bei kurzen Beladungszeiten der Oxidationsstrom und somit die aufgenommene Wasserstoffmenge sehr stark von der verwendeten Lösung ab, während sich die Oxidationsströme bei längeren Beladungszeiten immer weiter annähern. Dabei ist zu sehen, dass bei einer bestimmten Zeit, die Korrosionsstromdichte mit der Wasserstoffkonzentration über weite Bereiche des pH-Werts korreliert und für geringere pH-Werte höhere Korrosionsströme und Wasserstoffkonzentrationen zeigt [9].

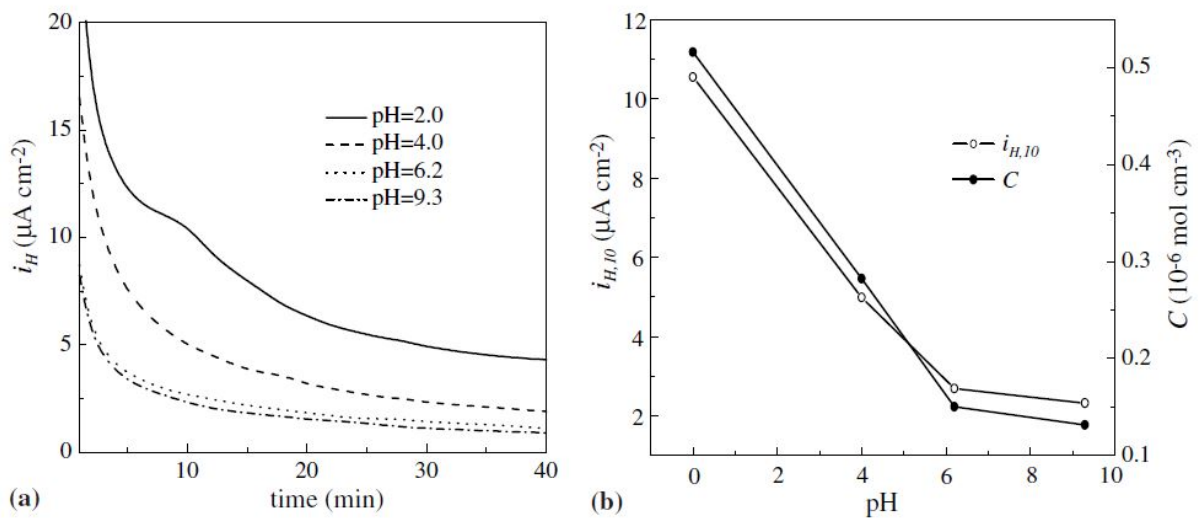


Abbildung 8: Einfluss des pH-Werts auf den Korrosionsstrom und den Wasserstoffgehalt bei der kathodischen Wasserstoffbeladung eines X70 Pipelinestahls [9]

In Abbildung 9 sieht man, dass bei einer kurzen Beladungszeit saure Lösungen deutlich höhere Wasserstoffgehalte liefern als alkalische Lösungen und dieser Sachverhalt nicht von der Beladestromdichte beeinflusst wird.

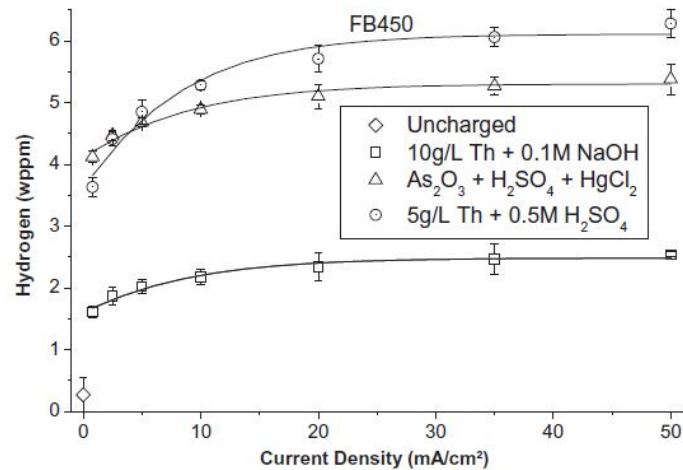


Abbildung 9: Vergleich verschiedener Beladungsmethoden bei einer Beladungsdauer von 1 h [17]

In sauren Lösungen kommt es bei Beladungsstromdichten über  $5 \text{ mA/cm}^2$  und einer Beladungsdauer über 60 Minuten zur Blasenbildung an der Oberfläche von Reineisen, während in der alkalischen Lösung mit denselben Bedingungen keine Blasenbildung beobachtet werden kann [17].

### Gefüge

Wasserstoff kann in absorbierte Form in das Gitter diffundieren und dort als atomarer Wasserstoff vorliegen. *Koyama et al.* beschäftigten sich in ihrer Arbeit mit dem Lokalisieren von Wasserstoff in

verschiedenen Materialien [19]. Die möglichen Orte, an denen sich Wasserstoff aufhält, sind aus energetischen Gründen Gitterfehler und werden Wasserstofffallen genannt. Mögliche solcher Defekte sind in Abbildung 10 dargestellt.

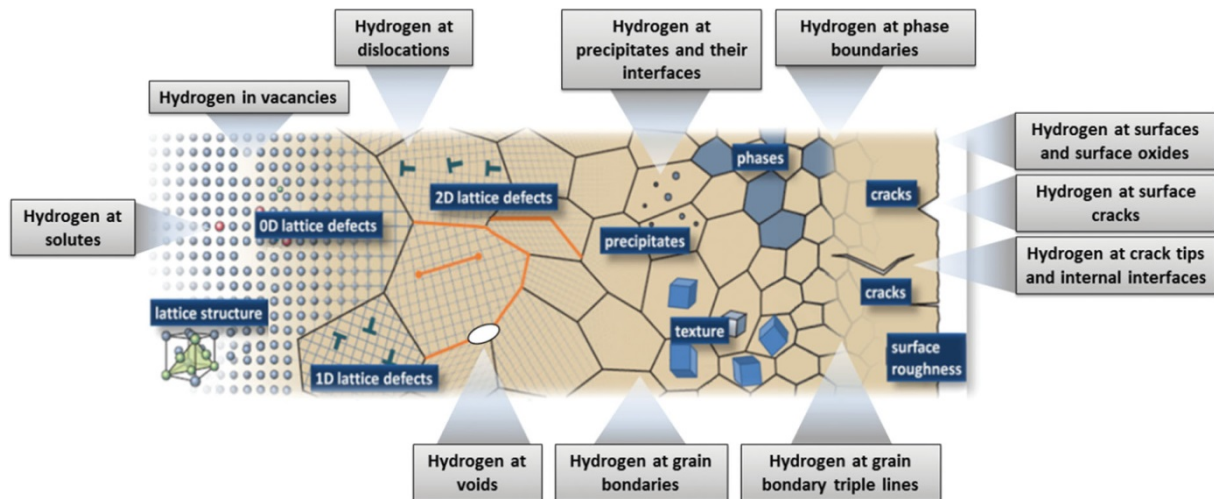


Abbildung 10: Arten von Wasserstofffallen in einem allgemeinen Metallgitter (schematisch dargestellt) [19]

Besitzt ein Material eine Vielzahl solcher Defekte, nimmt es bei derselben Wasserstoffbeladung mehr Wasserstoff auf als ein Material mit weniger Defekten. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 11 dargestellt, wo dieselben kathodischen Wasserstoffbeladungsversuche an einem kaltverformten „Ultra Low Carbon steel“ (ULC 75% CR) und an einem „Ultra Low Carbon steel“ (ULC annealed) im angelassenen Zustand durchgeführt wurden. Der kaltverformte Werkstoff besitzt eine höhere Anzahl an Versetzungen und bietet daher mehr Platz für den aufgenommenen Wasserstoff. Somit kommt es beim kaltverformten Material erst bei längeren Beladungszeiten zu einer Sättigung und zu einem höheren Wasserstoffgehalt [7].

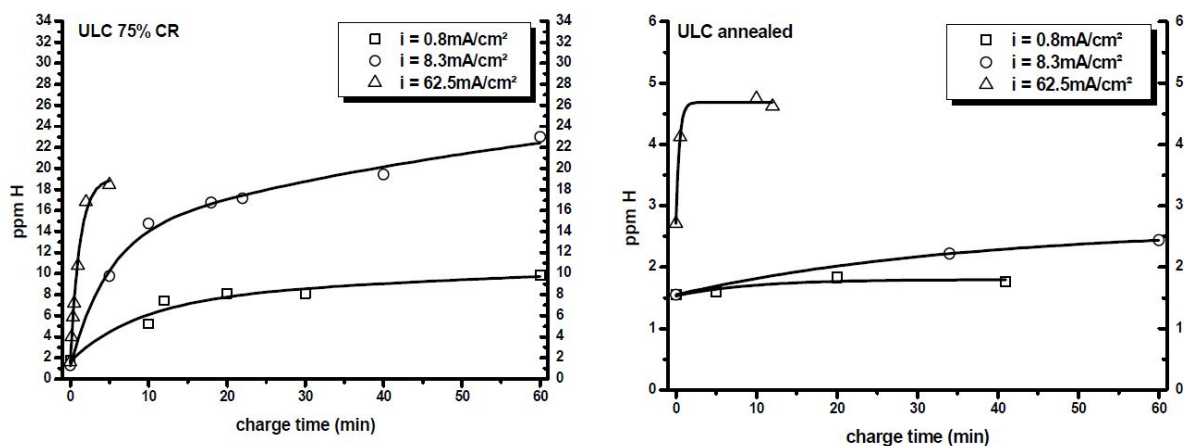


Abbildung 11: Einfluss der Kaltverformung auf die aufgenommene Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Beladungsstromdichten eines ULC-Stahls [7]

Der Gefügeeinfluss ist unabhängig von der Beladungsmethode und kann somit auch auf die Auslagerung und die Druckwasserstoffbeladung umgelegt werden.

### Beladungsstromdichte

Betrachtet man den Einfluss der Beladungsstromdichte, kann es, wie beim Einfluss der Beladungsdauer, zu einer Sättigung der Wasserstoffkonzentration bei der Beladung mit höheren Strömen (Abbildung 12) oder zu einem Maximum und einem leichten Abfall des Wasserstoffgehalts (Abbildung 13) kommen [17,18].

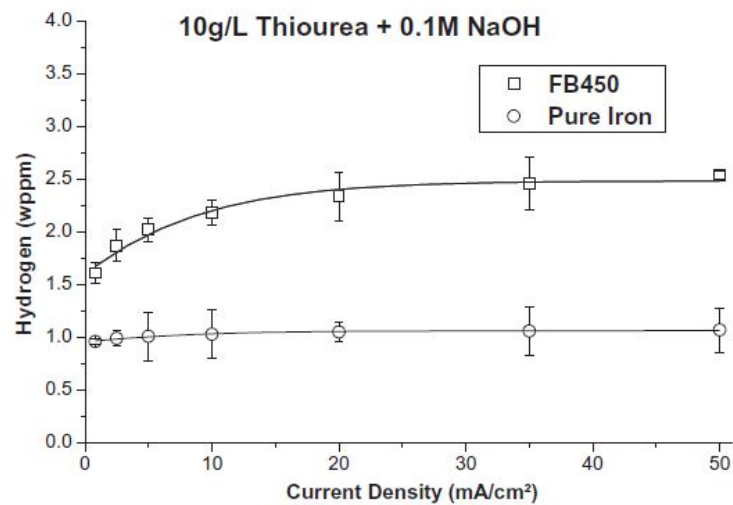


Abbildung 12: Einfluss der Beladungsstromdichte für Reineisen und einen ferritisch-bainitischen Stahl bei einer Beladungsdauer von 1 h [17]

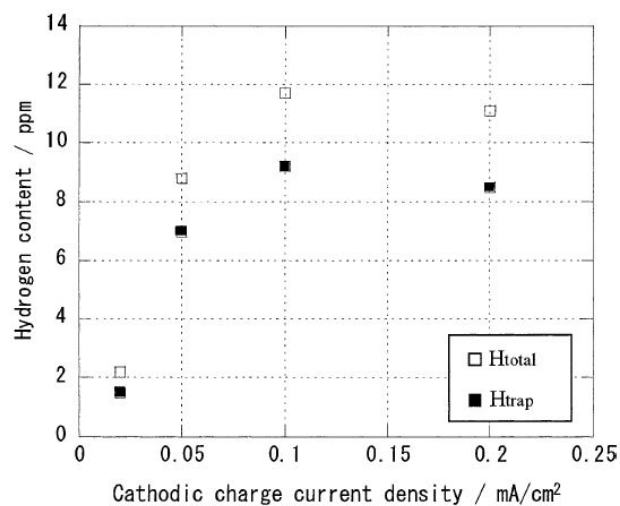


Abbildung 13: Änderung der Gesamtwasserstoffkonzentration und der Wasserstoffkonzentration in Fallen eines martensitischen Stahls, bei der kathodischen Beladung in neutraler Lösung, mit der Zugabe von Ammoniumthiocyanat, bei kleinen Stromdichten und einer Beladungsdauer von 6 h [18]

Begründet wird der Kurvenverlauf einer Sättigung dadurch, dass bei höheren Stromdichten zunächst die Bildung von Wasserstoff bevorzugt stattfindet, in weiterer Folge aber auch die Wasserstoffrekombination beschleunigt wird und sich so eine Sättigung einstellt [16]. Der erkennbare, leichte Abfall des Wasserstoffgehalts in Abbildung 13 wird nicht näher erläutert und kann somit nur auf den Unterschied in der Beladungsmethode und dem verwendeten Probenmaterial zurückgeführt werden.

## 2.1.3 Druckwasserstoffbeladung

### 2.1.3.1 Prinzip

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, kann Wasserstoff nur in atomarer Form in den Werkstoff gelangen. Da die Dissoziationsenthalpie für die Bildung von atomarem Wasserstoff sehr hoch ist, liegt bei Normalbedingungen nur wenig Wasserstoff in atomarer Form vor. Darüber hinaus haben andere Bestandteile in der Luft ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) eine höhere Affinität zur Anlagerung an eine blanke Metalloberfläche als Wasserstoff. Um die benötigte Dissoziationsenthalpie zu überwinden, ist es daher notwendig, Druckwasserstoffbeladungsversuche bei erhöhtem Wasserstoffpartialdruck und/oder erhöhten Temperaturen durchzuführen. Um die Bedeckung der blanken Metalloberfläche mit Sauerstoff oder anderen Verbindungen zu verhindern, ist eine hochreine Wasserstoffatmosphäre erforderlich [20]. Eine Möglichkeit der Wasserstoffaufnahme, die auch bei geringen Temperaturen und Partialdrücken möglich ist, ist in Abbildung 14 dargestellt. Wasserstoff wird im ersten Schritt, der physikalischen Adsorption, in molekularer Form über Van-der-Waals Kräfte an der Oberfläche adsorbiert. Im zweiten Teilschritt, der chemischen Adsorption, dissoziiert das Wasserstoffmolekül, um an Gleitstufen oder Oberflächenfehlstellen den energetisch günstigeren Zustand einzunehmen. Der atomar vorliegende Wasserstoff kann in weiterer Folge vom Material absorbiert werden [12].

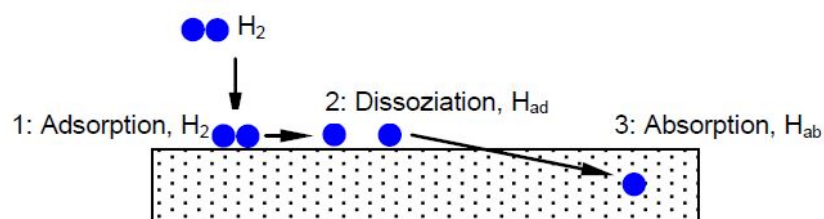


Abbildung 14: Mechanismus der Aufnahme von Wasserstoff über die Gasphase [12]

Zur Realisierung von Druckwasserstoffbeladungsversuchen werden vorwiegend Druckwasserstoffautoklaven eingesetzt. Dabei kann eine Probe unter hohen Gasdrücken und zusätzlich bei erhöhten Temperaturen in verschiedenen Medien beladen werden. Um die

mechanischen Eigenschaften eines Materials in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre zu testen, wird eine Vielzahl von Versuchen unter in-situ Wasserstoffbeladung durchgeführt.

Eine schnelle Variante zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften unter in-situ Wasserstoffbeladung stellt die Hohlprobentechnik dar. Dabei wird in das zu testende Material eine Durchgangsbohrung in Längsrichtung gebohrt und ein Gasgemisch mit erhöhtem Druck durchgespült. Durch den Versuchsaufbau mit einer Hohlprobe können Versuchsbedingungen wie in einem Rohr erstellt werden (Abbildung 15).

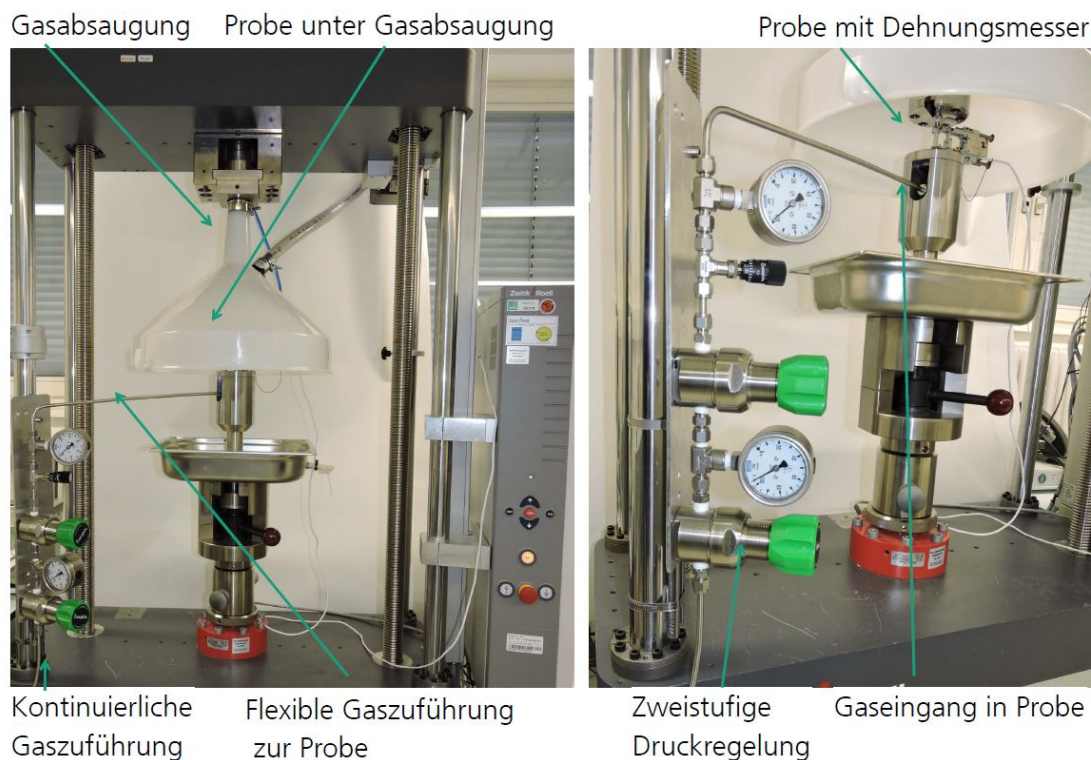


Abbildung 15: Versuchsaufbau bei der Hohlprobentechnik [21]

### 2.1.3.2 Einflussgrößen

#### Druck

Im Vergleich zur elektrolytischen Wasserstoffbeladung spielt bei der Druckwasserstoffbeladung der Wasserstoffpartialdruck eine entscheidende Rolle. Das Sieverts'sche Gesetz stellt daher eine Verbindung zwischen der Löslichkeit des Wasserstoffs in einem Material und dem Wasserstoffpartialdruck her (Gleichung (8)) [22].

$$c_H = K_S \times \sqrt{p_{H_2}} \quad (8)$$

Dabei stellt  $c_H$  [mol/cm<sup>3</sup>] die Konzentration der gelösten Wasserstoffatome,  $K_S$  die Sieverts Konstante und  $p_{H_2}$  [bar] den Wasserstoffpartialdruck in der Umgebung dar. Ein höherer Wasserstoffdruck führt also unweigerlich zu einem höheren Wasserstoffgehalt.



## Temperatur

Bei der Erhöhung der Temperatur wird die Wasserstofflöslichkeit erhöht und der Dissoziationsvorgang beschleunigt, was zu einer höheren Wasserstoffkonzentration im Material führt. Aus diesem Grund werden für die Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen sogenannte Nelson Kurven als Beständigkeitsgrenzen angegeben (Abbildung 16).

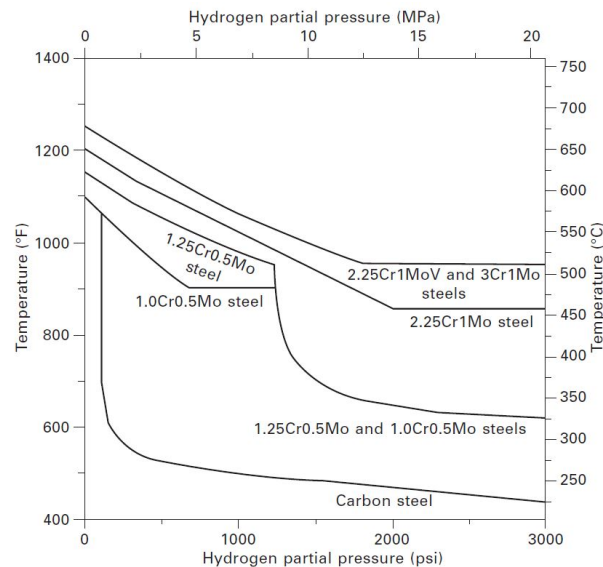


Abbildung 16: Nelson Kurven verschiedener Werkstoffe [23]

Bei hohen Temperaturen kann es nach längerer Zeit auch zu einer erhöhten Kriechbeanspruchung kommen [23]. Das Gefüge nimmt dieselbe Rolle wie bei den anderen Beladungsarten ein.

### 2.1.4 Elektrodengift

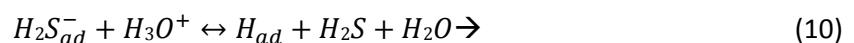
Bei der Aufnahme von Wasserstoff spielen Elektrodengifte eine besondere Rolle. Elektrodengifte sind Substanzen, die in geringster Menge zur Elektrolytlösung zugegeben werden, und die Wasserstoffaufnahme unter sonst konstanten Bedingungen stark erhöhen [24]. In der Literatur finden am häufigsten Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [10,25], Arsenoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) [7,26,27], Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) [3,4,14,18] oder Thioharnstoff ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) [12,17] Verwendung. Zur Begriffsdefinition soll gesagt sein, dass in der Literatur der Sammelbegriff Elektrodengift (engl.: *hydrogen poison*) Verwendung findet, aber auch zwischen Rekombinationsgift bzw. Rekombinationshemmer (engl.: *recombination inhibitor*) oder Wasserstoffpromotern (engl.: *hydrogen adsorption promoter*) unterschieden wird, um auf die unterschiedlichen Wirkungsweisen der Substanzen hinzuweisen.

### 2.1.4.1 Mechanismus

Die drei möglichen Mechanismen für die erhöhte Wasserstoffaufnahme bei Anwesenheit eines Elektrodengiftes werden von *Kaesche* näher erläutert [24]. Die bekannteste Erklärung liegt in der Hemmung der Tafelschen (Gleichung (4)) und/oder der Heyrovskischen (Gleichung (5)) Reaktion. Weitere Erklärungen für die Wirkung der Elektrodengifte sind die Katalyse der vorgelagerten Volmer-Reaktion (Gleichung (1)) oder die Katalyse der Adsorption von Wasserstoffatomen aus der Adsorptionsschicht in das Innere des Metalls (Gleichung (2)). Die Katalyse der Volmer-Reaktion (Gleichung (1)) wird in der Literatur oft durch einen Brückenbildungseffekt anhand des Elektrodengifts  $H_2S$  erklärt. Da Schwefelwasserstoff eine hohe Affinität zur Aufnahme von Elektronen hat reagiert es demnach zu  $H_2S^-$  [24]:



Aufgrund des Brückenbildungseffekts nach *Kawashima*, *Hashimoto* und *Shimodaira* findet die Volmer-Reaktion (Gleichung ((1))) zur Bildung von adsorbiertem Wasserstoff bevorzugt statt [28,29]:



Alle drei Mechanismen führen zu einer Erhöhung der Aufnahme des Wasserstoffs und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass verschiedene Elektrodengifte möglicherweise auch Einfluss auf alle Teilreaktionen haben. Teile der Elektrodengifte werden an aktiven Zentren der Metalloberfläche irreversibel adsorbiert und beeinflussen dadurch die oben genannten Reaktionen. Voraussetzung für die Adsorption ist demnach die Löslichkeit des Elektrodengifts, welche bei den meisten Elektrodengiften in sauren Lösungen gegeben ist. In neutralen oder basischen Lösungen kann es zu einer schlechten Löslichkeit und zu einer verminderten Wirkung des jeweiligen Elektrodengifts kommen [17].

### 2.1.4.2 Beispiele

#### Schwefelwasserstoff

$H_2S$  hat, wie bereits in den Gleichungen (9) und (10) beschrieben, einen erheblichen Einfluss auf die Volmer-Reaktion und wirkt in diesem Schritt als Promoter zur Adsorption von Wasserstoff an der Metalloberfläche. Aufgrund der zusätzlichen Wirkung als Rekombinationshemmer bei der Bildung von molekularem Wasserstoff und der Absenkung des pH-Wertes in der Lösung durch Entstehung von  $H^+$ -Ionen, gilt Schwefelwasserstoff als eines der stärksten Elektrodengifte [10,28–30]. Die bei Eisen als Korrosionsprodukt entstehende Eisensulfidschicht gilt als porös und kann die Aufnahme von Wasserstoff in das Material nicht zur Gänze verhindern [31]. Im basischen Bereich hingegen kommt es zu einer Instabilität des Schwefelwasserstoffs und zur Bildung von Deckschichten, die eine



Aufnahme von Wasserstoff verhindern [29]. Dies führt dazu, dass Schwefelwasserstoff als Rekombinationsgift vorwiegend in sauren Lösungen Einsatz findet.

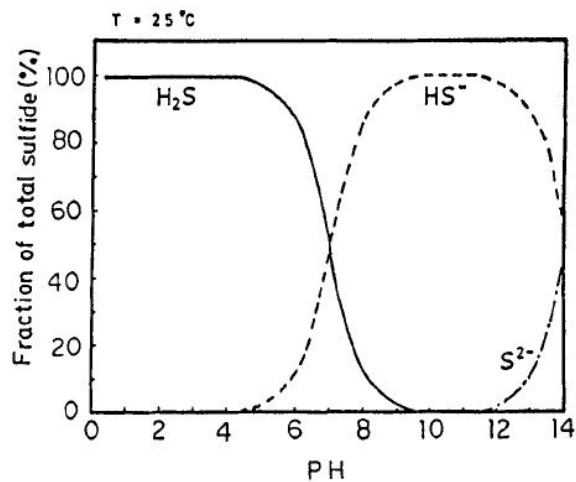


Abbildung 17: Stabilitätsbereiche von H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> und S<sup>2-</sup> in Abhängigkeit des pH-Werts [29]

### Arsenoxid

Arsenoxid wirkt ebenfalls als Promoter und als Rekombinationsgift und findet Anwendung im standardisierten Ströhlein Test nach EN10209. Diese Testlösung besteht aus 6 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,25 g/l HgCl<sub>2</sub> und 0,5 g/l As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 l H<sub>2</sub>O [7]. Die Prüflösung erzeugt einen starken Korrosionsangriff bei niedriglegierten Stählen und wird deshalb oft durch mildere Lösungen ersetzt. Anwendung findet As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch bei der Wasserstoffbeladung in basischen Medien, jedoch nicht in neutralen Lösungen.

### Ammoniumthiocyanat

Bei Betrachtung von Abbildung 18 erkennt man, dass durch Erhöhung der NH<sub>4</sub>SCN Konzentration die Aufnahme des Wasserstoffs gezielt beeinflusst werden kann. In der Arbeit von *Takagi* und *Toji* konnte durch den Einsatz von NH<sub>4</sub>SCN eine Beladungsmethode gefunden werden, die leicht reproduzierbar ist und wie in Abbildung 4 ersichtlich, nur geringe Abtragsraten liefert. Daher lässt sich auch zeigen, dass NH<sub>4</sub>SCN ein effektiver Promoter in Lösungen mit geringen Abtragsraten ist und zudem eine gute Löslichkeit besitzt [4].

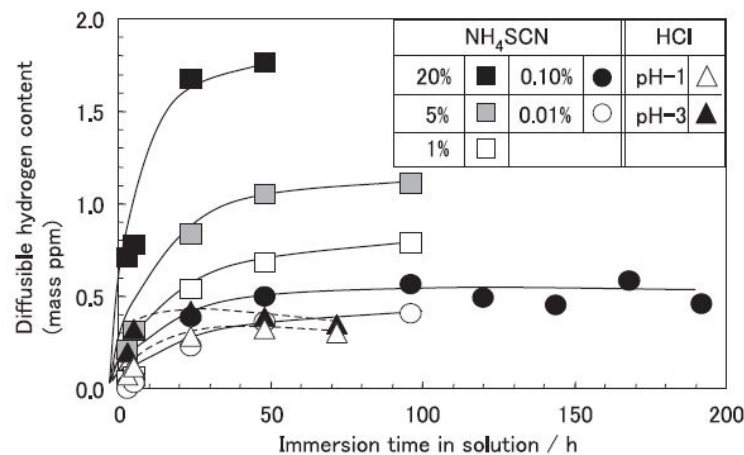


Abbildung 18: Vergleich der Wasserstoffaufnahme eines Dualphasenstahls in einer neutralen Lösung mit Zugabe von NH<sub>4</sub>SCN und in einer sauren Lösung [4]

### Thioharnstoff

Thioharnstoff wird ebenfalls eine hemmende Wirkung der Rekombinationsreaktion und eine Wirkung als Adsorptionspromoter zugeschrieben. Dabei wird CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (oft auch als SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) zunächst an der Metalloberfläche durch Bindung von Schwefel- und Metallatomen adsorbiert (11):



Die Aminogruppe (-NH<sub>2</sub>) des Thioharnstoff wirkt ähnlich wie HS<sup>-</sup> als Brückenbildungsligand und beschleunigt dadurch die Adsorption des Wasserstoffs an der Metalloberfläche [12]. Die Wirkung als Brückenbindungsligand ist auch in Abbildung 19 ersichtlich, wo in einer Dichtefunktionaltheorie-Berechnung gezeigt wird, dass nur Schwefelatome eine Bindung mit Eisenatomen eingehen.

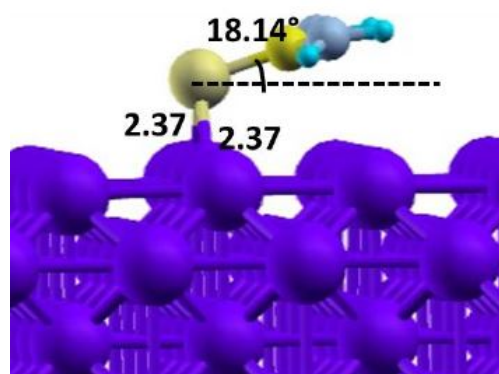


Abbildung 19: DFT-(Dichtefunktionaltheorie-) Berechnung zur Ermittlung der Atompositionen bei Adsorption von Thioharnstoff an einer Eisenoberfläche. Eisen-violett, Schwefel-hellgelb, Kohlenstoff-dunkelgelb, Stickstoff-grau, Wasserstoff-türkis [32]

Einsatz findet Thioharnstoff als Promoter hauptsächlich in sauren und alkalischen Medien [17]. Dies ist einerseits auf die schlechte Löslichkeit in neutralen Lösungen und andererseits auf die inhibierende Wirkung des Thioharnstoffs zurückzuführen [32,33].

*Wu* und *Juang* befassten sich in ihrer Arbeit mit der inhibierenden Wirkung von verschiedenen Zusätzen auf die Korrosionseigenschaften von Stahl in Schwefelsäure und mit der Wirkung dieser Zusätze als Elektrodengift bei Permeationsmessungen in derselben Lösung. Dabei konnten sie sowohl den inhibierenden Effekt von Thioharnstoff, als auch eine erhöhte Aufnahme von Wasserstoff nachweisen [34].

## **2.2 Wasserstoffaufnahmequellen in der Praxis**

Die Wasserstoffaufnahme erfolgt entweder bei der Herstellung des Materials, oder im Einsatz des Bauteils. Je nachdem, ob es in weiterer Folge zu einem Versagen durch Wasserstoff kommt, spricht man von zwei Schädigungsarten, die auf den Eintrag des Wasserstoffs zurückzuführen sind. *Internal Hydrogen Embrittlement IHE* bezeichnet das Versagen eines Bauteils durch Wasserstoff, welcher vor der mechanischen Belastung des Bauteils in das Material eingebracht wurde. Im Gegensatz zu dem in der Produktion eingebrachten Wasserstoffs bezeichnet *Hydrogen Environment Embrittlement HEE* das Auftreten einer Werkstoffschädigung, verursacht durch Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz [12]. Zu Aufnahmequellen bei der Bauteilherstellung zählen die Stahlherstellung, Beizprozesse, Oberflächenbehandlungen, Beschichtungen und Schweißprozesse, während man im Allgemeinen die Korrosion und den kathodischen Korrosionsschutz für die Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz nennt. In diesem Kapitel sollen mögliche Aufnahmequellen erläutert werden.

### **2.2.1 Wasserstoffaufnahme vor der Belastung**

Bei der Wasserstoffaufnahme vor der mechanischen Belastung besitzt das Material in den meisten Fällen die Möglichkeit, den aufgenommenen Wasserstoff aufgrund des Konzentrationsgradienten zu seiner Umgebung zu desorbieren.

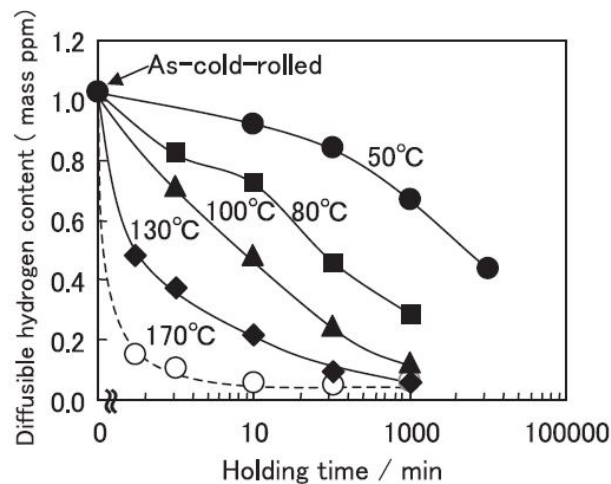


Abbildung 20: Abnahme des diffusiblen Wasserstoffgehalts eines Dualphasenstahls bei verschiedenen Wärmebehandlungen [14]

In Abbildung 20 ist dabei der Verlauf der Wasserstoffdesorption für den diffusiblen Wasserstoffgehalt bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Es lässt sich erkennen, dass der diffusible Anteil des Gesamtwasserstoffgehalts besonders bei erhöhten Temperaturen rasch desorbiert. Der Verlauf des Gesamtwasserstoffgehalts hängt aber zusätzlich vom Gefüge und insbesondere von den Fallen des Werkstoffs ab.

### Stahlherstellung

Wasserstoff, welcher durch feuchte Zuschläge, oder generell Luftfeuchtigkeit, bei der Erschmelzung in den Stahl eingebracht wird, bezeichnet man als metallurgischen Wasserstoff. Wasserstoff besitzt in der Schmelze eine viel höhere Löslichkeit als bei Raumtemperatur und kann deshalb leicht aufgenommen werden. In Abbildung 21 ist ein starker Anstieg der Löslichkeit beim Übergang vom festen in den schmelzflüssigen Zustand bei 1536 °C zu sehen. Darüber hinaus lassen sich sprunghafte Änderungen der Löslichkeit bei den Phasenübergängen erkennen [35].

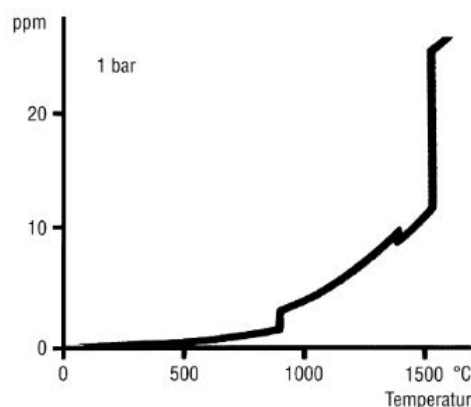


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit in Eisen [35]

Gelangt Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen in die Schmelze und hat dieser nicht genügend Zeit während des Abkühlens wieder aus dem Werkstoff zu diffundieren, bleibt der Wasserstoff an Fehlstellen im Material und kann so in weiterer Folge zu einer Schädigung im Material führen [22].

### **Elektrochemisches Entfetten**

Eine besonders kritische Form der Oberflächenbehandlung, in Bezug auf die Aufnahme von Wasserstoff, stellt das elektrochemische Entfetten dar. Bei einer elektrochemischen Reinigung wird in einem alkalischen Medium gezielt Wasserstoff an der Stahloberfläche erzeugt, um Walzemulsionen, Öle und Fette von der Oberfläche zu lösen. Dabei wird ein Teil des gebildeten Wasserstoffs vom Stahl absorbiert. Das elektrochemische Entfetten eines Bleches etwa findet in der Praxis bei 70 °C, bei einer Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup> (kathodisch oder Wechselstrom mit einer Frequenz von 50 Hz) ungefähr 10 Sekunden lang statt [36].

### **Beizen**

Beizprozesse stellen eine Form der chemischen Oberflächenbehandlung dar, bei der verschiedene Oxide oder Hydroxide, die während des vorhergegangenen Herstellungsschrittes gebildet worden sind, entfernt werden sollen. Zum Einsatz kommen beim Beizen hauptsächlich starke Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, die zu einem Abtrag des Stahls und zur Bildung von Wasserstoff an den kathodischen Stellen des Materials führen. Um eine Aufnahme des Wasserstoffs in den Stahl weitestgehend zu vermeiden, sollten Beizinhibitoren verwendet werden, die den Angriff auf das Grundmaterial verringern. Typische Parameter für den Beizprozess sind Temperaturen von 35 °C, eine Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup> (kathodisch oder Wechselstrom mit einer Frequenz von 50 Hz), und eine Beizdauer von 10 Sekunden [36].

### **Beschichten**

Bei den verschiedenen Beschichtungsverfahren ist insbesondere die galvanische – oder elektrolytische – Beschichtung hervorzuheben. Bei der elektrolytischen Beschichtung wird der Stahl kathodisch polarisiert, dabei kann Wasserstoff gebildet und in das Material aufgenommen werden. Besonders kritisch sind Beschichtungsverfahren, da der Wasserstoff durch eine Diffusionsbarriere in Form der aufgetragenen Schicht zum größten Teil im Material festgehalten wird. Elektrolytische Verzinkung wird üblicherweise bei 55 °C, einer Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> (kathodisch) für 52,8 Sekunden (Schichtdicke 5 µm) durchgeführt. Abbildung 22 soll die nicht vernachlässigbare Aufnahme von Wasserstoff bei der Blechherstellung verdeutlichen. Besonders bei der elektrolytischen Beschichtung kommt es zu einer erheblichen Wasserstoffaufnahme in den Stahl [36].

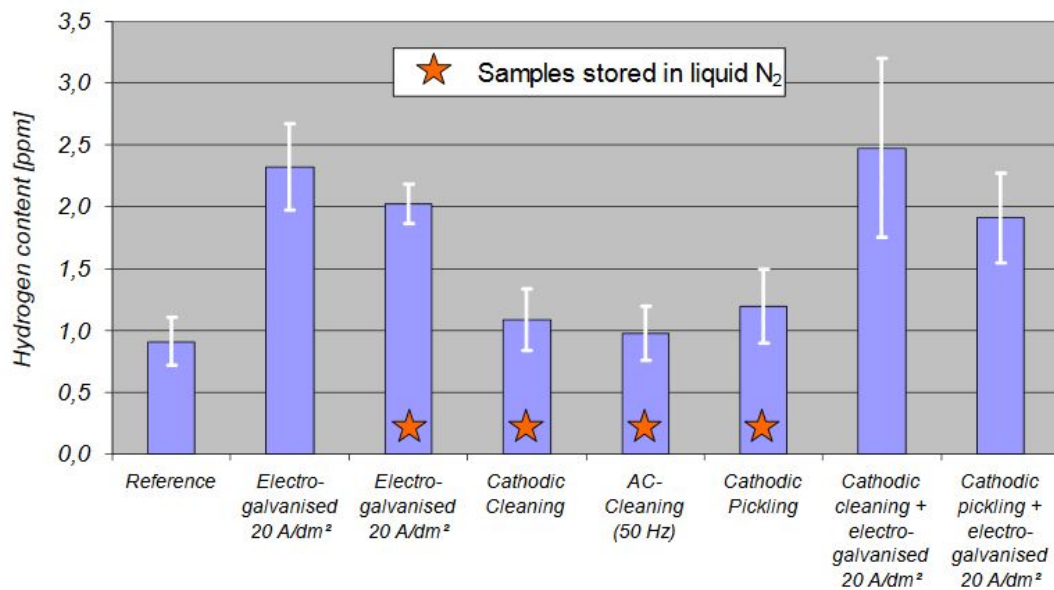


Abbildung 22: Wasserstoffaufnahme eines TRIP-Stahls bei verschiedenen Prozessen in der Blechherstellung [36]

### Schweißen

Die Aufnahme von Wasserstoff beim Schweißprozess hängt hauptsächlich von der Schweißmethode und insbesondere von der Schweißelektrode ab. Generell sind beim Schweißen mehrere begünstigende Faktoren vorhanden, die eine Aufnahme von Wasserstoff in das Grundmaterial erhöhen. Beim Schweißprozess kommt es durch die hohen Temperaturen zu Dissoziation von Wasserstoffmolekülen und der Stahlwerkstoff besitzt aufgrund des schmelzflüssigen Zustands eine hohe Löslichkeit für Wasserstoff [37]. Bei der Aufnahme von Wasserstoff während des Schweißprozesses unterscheidet man zwischen Haupt- und Nebenquellen. Bei Hauptquellen handelt es sich dabei um chemisch gebundenen Wasserstoff in der Schweißelektrode oder in der Umhüllung. Nebenquellen sind hauptsächlich Bestandteile an der Materialoberfläche wie Öle oder Fette. Die Wasserstoffkonzentrationen im Grundmaterial sowie in der Wärmeeinflusszone bei der Desorption des Wasserstoffs im Anschluss an den Schweißprozess werden in Abbildung 23 gezeigt.

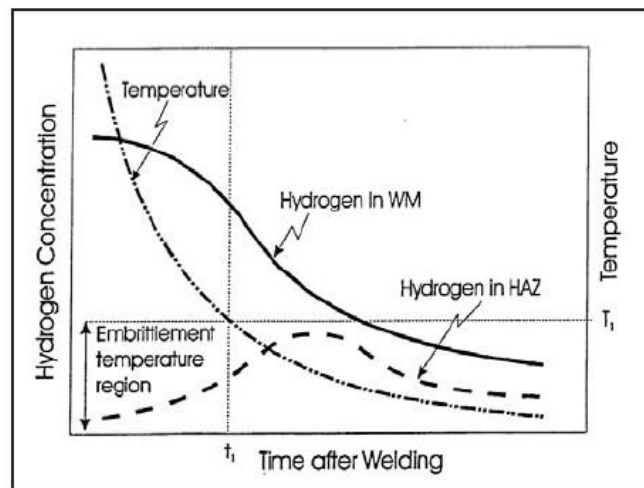


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Wasserstoffdesorption in der Schweißnaht (WM) und in der Wärmeeinflusszone (HAZ) nach dem Schweißprozess [38]

Nach einer gewissen Zeit erreicht die Wasserstoffkonzentration in der Wärmeeinflusszone ein Maximum und nimmt erst danach ab.

### Wärmebehandlung

Wärmebehandlungen werden teilweise in wasserstoffhaltigen Atmosphären durchgeführt, um Eisenoxid an der Oberfläche zu Eisen zu reduzieren und in weiterer Folge bei der Beschichtung eine bessere Haftbarkeit zu gewährleisten [36].

### 2.2.2 Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz

Im Vergleich zur Wasserstoffaufnahme in der Produktion bleibt bei der Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz keine Zeit zur Desorption und muss deshalb als weitaus kritischer für das Auftreten eines Bauteilversagens durch Wasserstoff eingestuft werden. Eine Möglichkeit, die Wasserstoffaufnahme im Bauteileinsatz zu verhindern, ist die gezielte elektrolytische Desorption. Bei dieser Methode wird ein Potential angelegt, welches höher als das Wasserstoff-Gleichgewichtspotential ist und gleichzeitig unterhalb des Lochkorrosionspotentials des jeweiligen Werkstoffs liegt. Dadurch wird die Metallauflösung limitiert und die Oxidation von Wasserstoff gefördert (Gleichungen (12) und (13)) [27].



Die elektrolytische Desorption einer beladenen Stahlprobe wurde von *Nam, Kim* und *Choi* bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 24) [27].

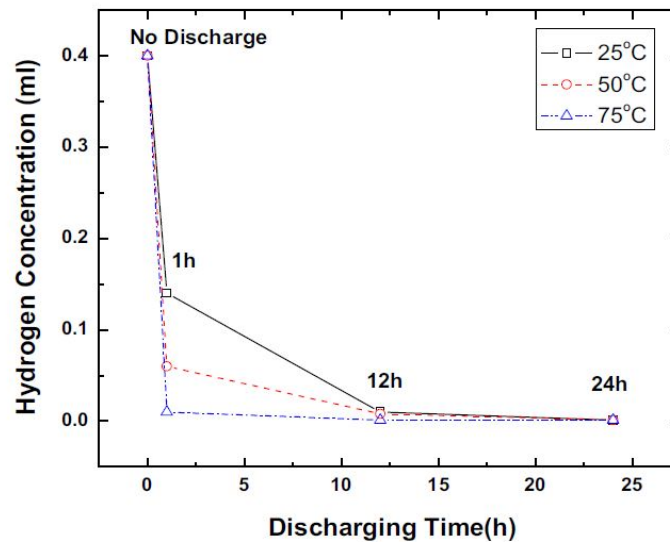


Abbildung 24: Desorptionskurve eines martensitischen Stahls bei einer angelegten Spannung von +630 mV<sub>SCE</sub> in einer gepufferten Lösung mit pH 8,4 [27]

Erkennbar ist eine hohe Effektivität bei der elektrolytischen Desorption von Wasserstoff, besonders bei erhöhten Temperaturen.

### Korrosion

Durch verschiedene Korrosionsmechanismen kann in der Praxis Wasserstoff an der Metalloberfläche gebildet und in weiterer Folge in das Material aufgenommen werden. Der Mechanismus folgt dem der Auslagerung im Labor, welcher bereits in Kapitel 2.1.1.1 beschrieben worden ist. Eine große Gefahr stellt das Vorhandensein von Rekombinationshemmern, die eine Wasserstoffaufnahme stark fördern, dar. Besonders kritisch ist dies in der Erdölindustrie, da hier oftmals der Rekombinationshemmer Schwefelwasserstoff natürlich vorkommt.

### Kathodischer Korrosionsschutz

Beim kathodischen Korrosionsschutz führt die kathodische Polarisation des zu schützenden Materials zu einer erhöhten Wasserstoffbildung an der Metalloberfläche. Beim indirekten kathodischen Korrosionsschutz werden Metalle durch ein galvanisches Element mit einer sogenannten Opferanode zwar gegenüber Korrosion kathodisch geschützt, aber gleichzeitig mit Wasserstoff beladen. Besonders kritisch sind dabei kleine Kathoden und große Anoden, die zu einer starken lokalen Aufnahme von Wasserstoff führen können. Ein Beispiel dafür sind etwa verzinkte Bleche, die an der Schnittkante einen kathodischen Korrosionsschutz bewirken.



Beim aktiven kathodischen Korrosionsschutz wird Fremdstrom aufgebracht, der die Korrosion des Bauteils verhindern soll. Dabei sind jedoch Grenzbereiche einzuhalten, bei denen es zu keiner Wasserstoffbeladung kommt. Die Gefahr der Wasserstoffaufnahme besteht besonders bei einem sogenannten Überschutz. In Abbildung 25 ist ersichtlich, dass es generell bei hohen Überspannungen zu einer erhöhten Wasserstoffaufnahme kommt, die Grenzen einer erhöhten Aufnahme aber stark vom Medium abhängen.

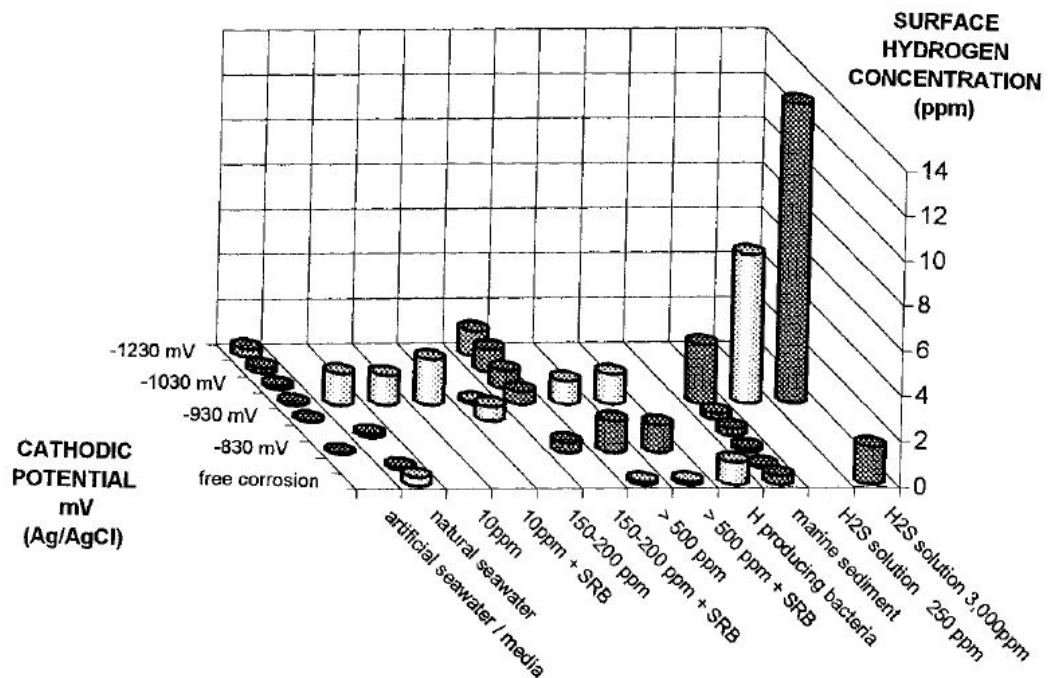


Abbildung 25: Darstellung des Einflusses von verschiedenen Medien mit und ohne Zugabe von Sulfiden (ppm) und Bakterien (SRB) bei der Wasserstoffaufnahme von kathodisch geschütztem Stahl [39]

## Gas

Die Aufnahme von Wasserstoff in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre führt nur unter extrem hohem Druck und/oder hoher Temperatur zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Materialversprödung. Zudem muss der Wasserstoff in reiner Form vorliegen, da es schon bei kleinsten Mengen an anderen vorkommenden Gasen zu einer deutlichen Abnahme der Gefahr der Wasserstoffversprödung kommt. Beobachtet wurden solche Schadenfälle meist nur bei Wasserstofftanks unter extrem hohem Druck [23].

**Strahlung**

In kerntechnischen Anlagen kann es zu einer radiolytischen Wasserstoffentstehung kommen [40]:



Zudem wird in Kernreaktoren Wasserstoffgas zur Kühlung und zur Neutralisation von Radikalen eingeschleust. Im Zusammenhang mit der Aufnahme von Wasserstoff durch weitere stattfindende Korrosionsreaktionen kann es in einem Reaktor in vielen Bauteilen zu stark erhöhten Wasserstoffkonzentrationen kommen. Neben Zirkonlegierungen, Vanadiumlegierungen und höherlegierten Stählen kommen unter anderem perlitische Stähle, bei denen Wasserstoffversprödung bei Wasserstoffgehalten über 4,5 Gew.-ppm bei Temperaturen von bis zu 300 °C auftritt, zum Einsatz [41].

## **3 Praktische Versuche**

### **3.1 Werkstoffe**

In den durchgeführten Beladungsversuchen wurden Armco-Eisen (Reineisen) und L80-Stahl als Versuchsmaterialien verwendet. Das Reineisen wurde vor der Probenfertigung einer einstündigen Diffusionsglühung in einer Edelstahlfolie – zur Verhinderung von Verzunderung – unterzogen und in der Folge an Luft abgekühlt. Das Ausgangsmaterial für den L80-Stahl stellt ein kommerziell erhältliches Nahtlosrohr dar. Die Spezifikation L80 steht dabei für eine Mindeststreckgrenze von 80 ksi (entspricht 552 MPa). Aus dem Ausgangsmaterial beider Werkstoffe wurden Wasserstoffproben mit einer Abmessung von 30 x 6 x 6 mm gefertigt.

#### **3.1.1 Chemische Analyse**

Die beiden Versuchswerkstoffe wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie bei der Firma Breitenfeld Edelstahl AG in Sankt Barbara im Müritztal (A-8862) analysiert. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Chemische Analysen beider Versuchsmaterialien

<b>Werkstoff</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>
<b>Armco-Eisen</b>	0,004	<0,01	0,05	0,005	0,003	0,01	0,03	0,02
<b>L80-Stahl</b>	0,33	0,21	1,38	0,017	0,009	0,02	0,25	0,02
	<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>V</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>N</b>	<b>Al</b>	<b>Sn</b>
<b>Armco-Eisen</b>	<0,01	<0,01	<0,001	<0,001	0,001	0,0081	0,003	0,002
<b>L80-Stahl</b>	0,01	<0,01	0,002	0,001	0,002	0,0046	0,022	0,004

Bei der chemischen Analyse von Reineisen konnten mehrere Elemente in geringen Mengen nachgewiesen werden, die als Verunreinigung bei der Herstellung von Armco-Eisen angefallen sind. Theoretisch besitzt L80-Stahl durch den höheren Legierungsgehalt und der damit einhergehenden Gitterverzerrung mehr Platz für aufgenommenen Wasserstoff als Armco-Eisen.

### 3.1.2 Gefüge

Die Gefügaufnahmen der beiden Probenmaterialien wurden in Längs- sowie Querrichtung aufgenommen und sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

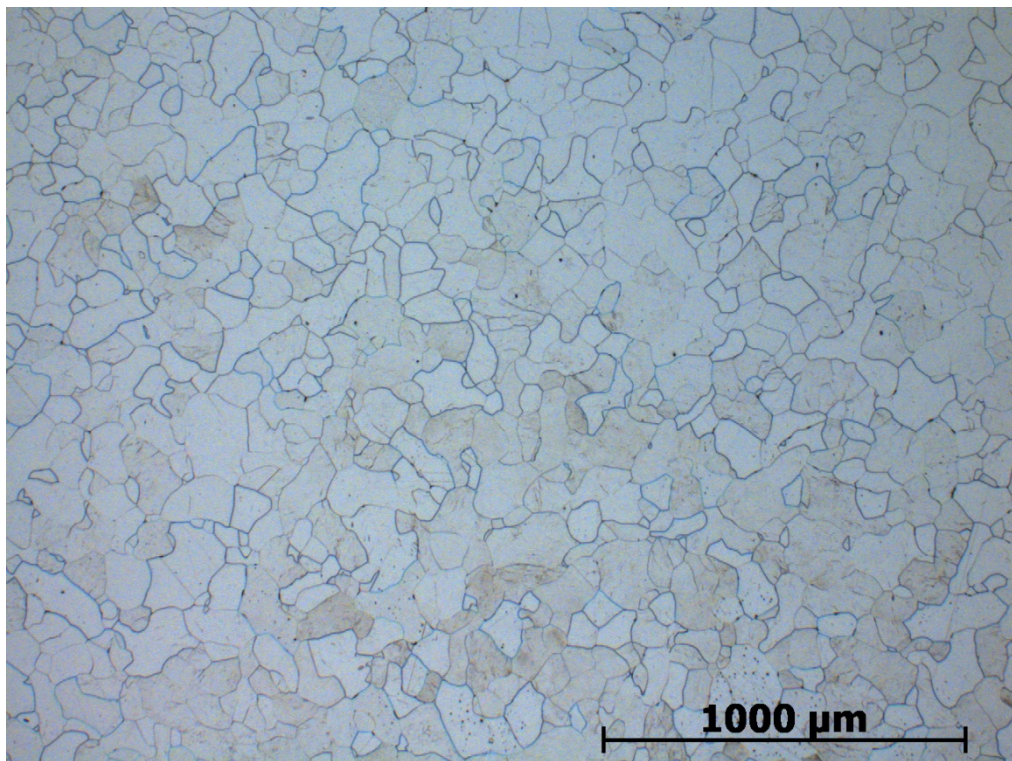


Abbildung 26: Gefügaufnahme des Armco-Eisens (Längsschliff) bei 50-facher Vergrößerung

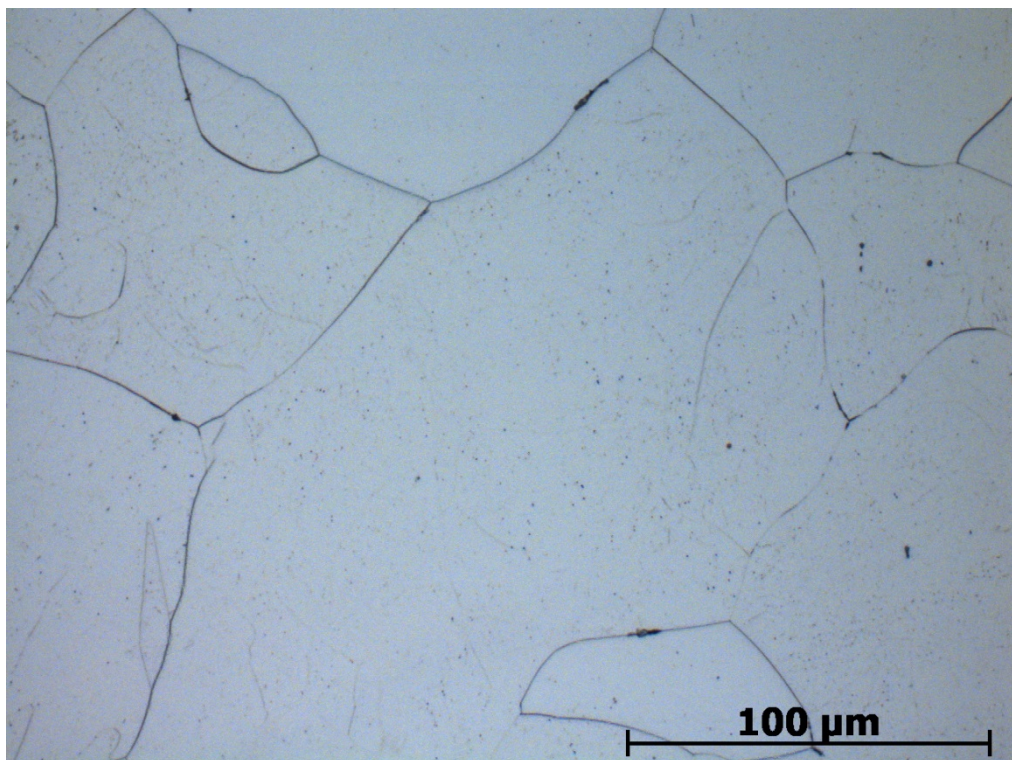


Abbildung 27: Gefügaufnahme des Armco-Eisens (Längsschliff) bei 500-facher Vergrößerung



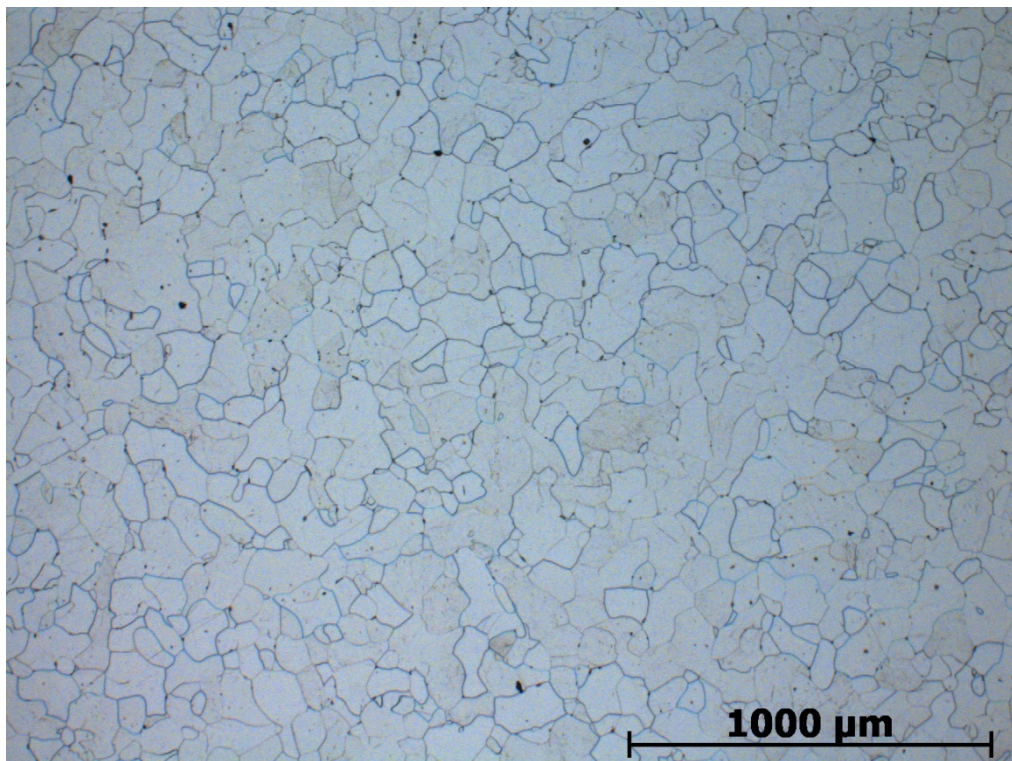


Abbildung 28: Gefügaufnahme des Armco-Eisens (Querschliff) bei 50-facher Vergrößerung

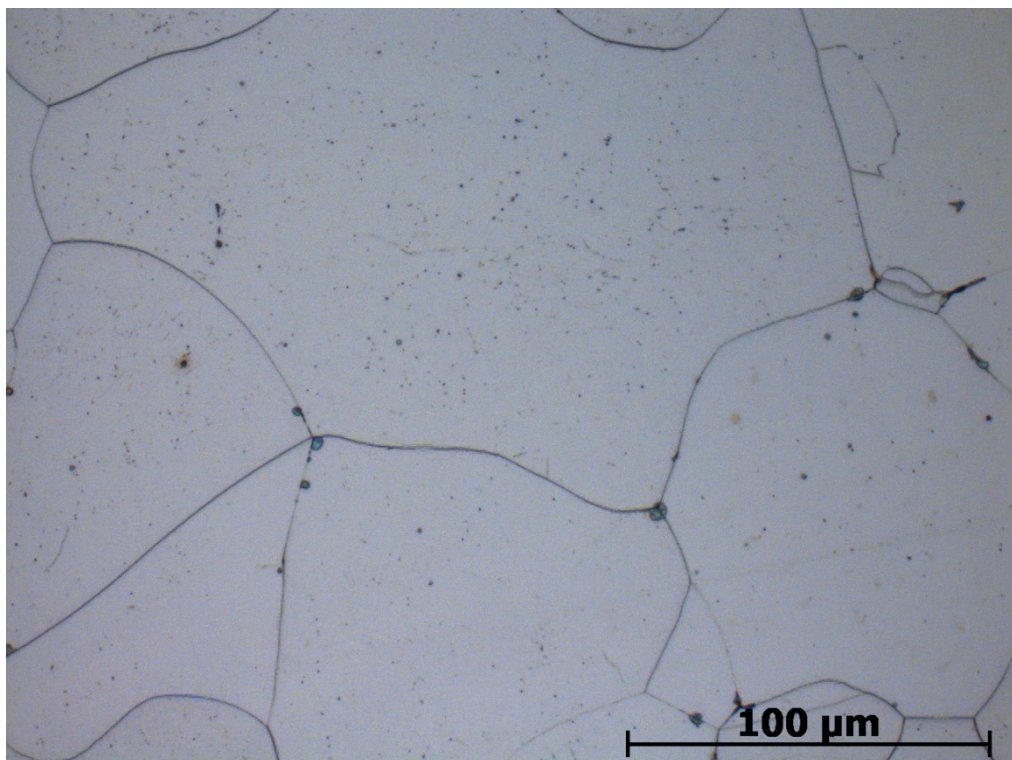


Abbildung 29: Gefügaufnahme des Armco-Eisens (Querschliff) bei 500-facher Vergrößerung



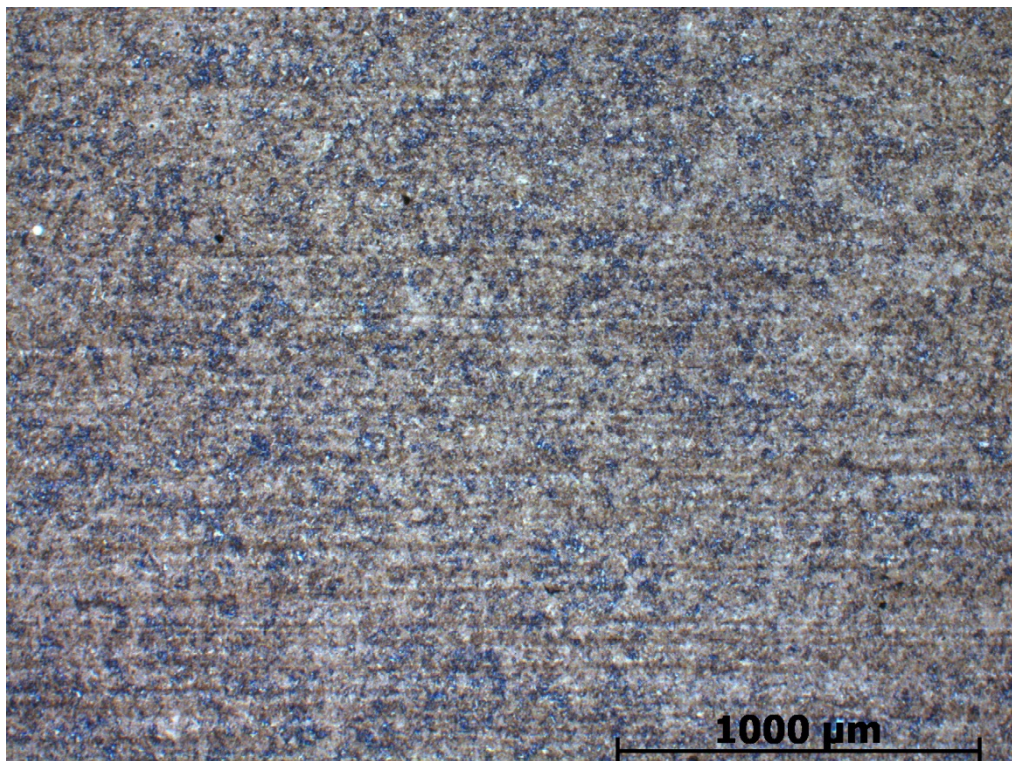


Abbildung 30: Gefügaufnahme des L80-Stahls (Längsschliff) bei 50-facher Vergrößerung

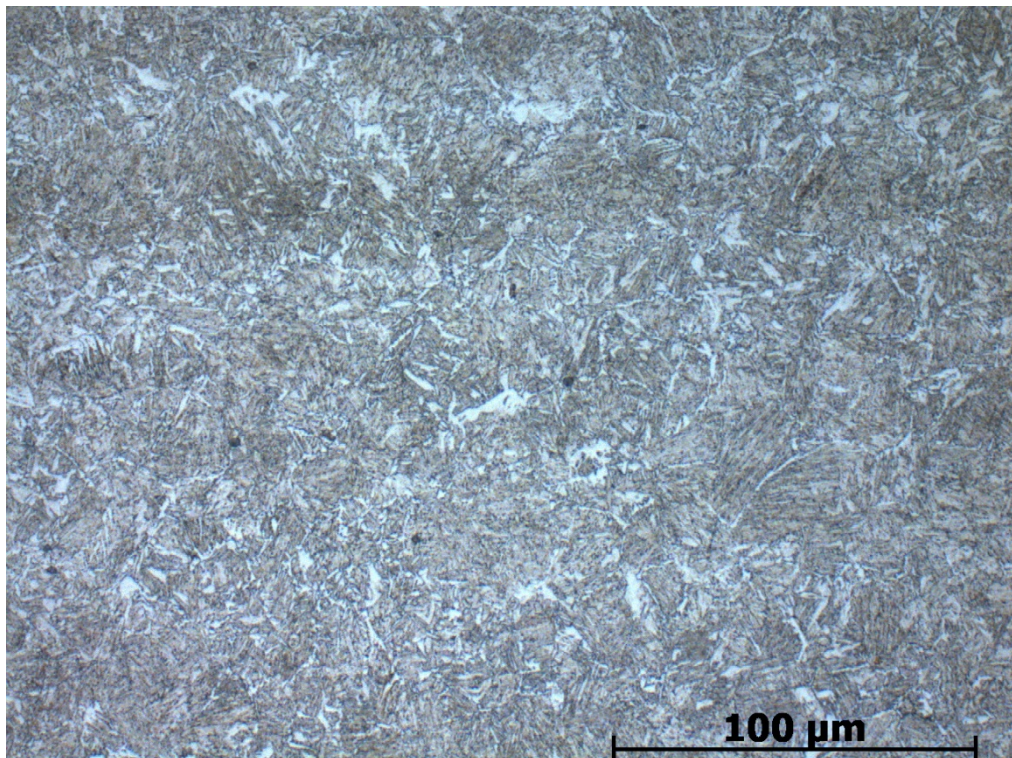


Abbildung 31: Gefügaufnahme des L80-Stahls (Längsschliff) bei 500-facher Vergrößerung



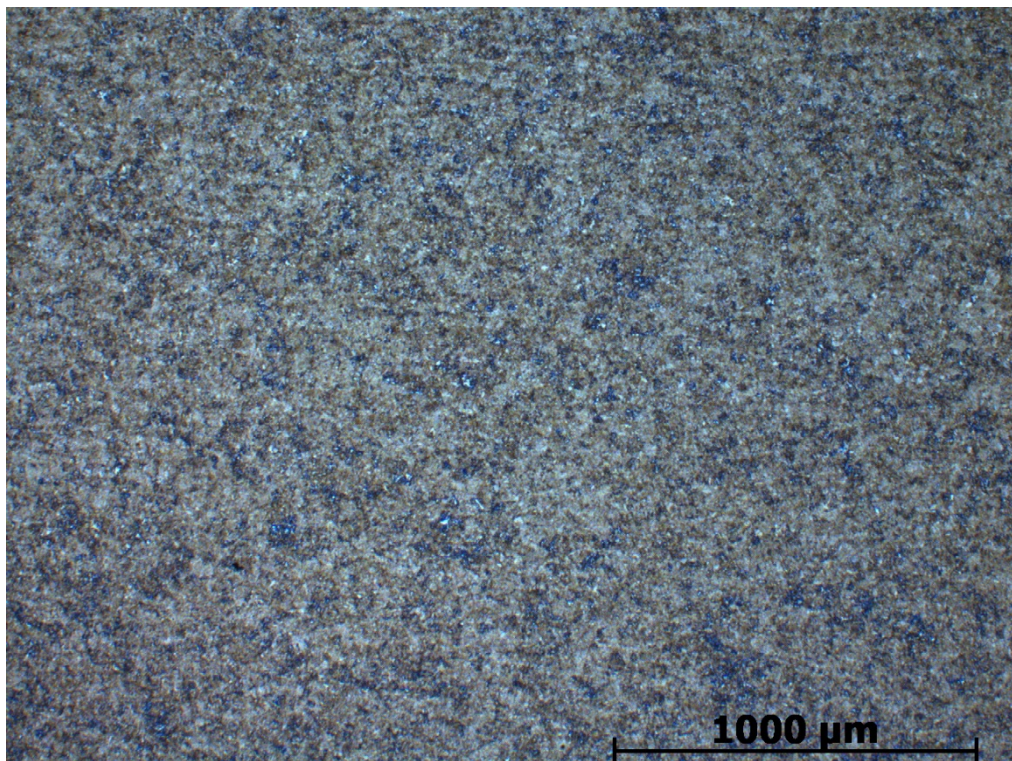


Abbildung 32: Gefügaufnahme des L80-Stahls (Querschliff) bei 50-facher Vergrößerung

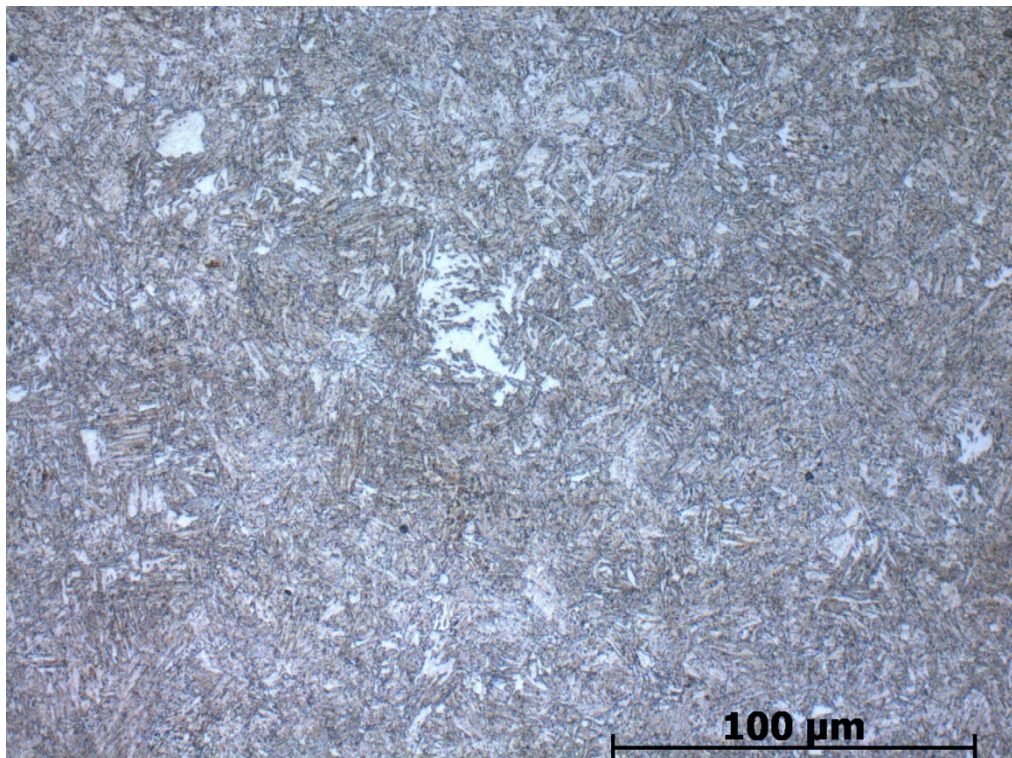


Abbildung 33: Gefügaufnahme des L80-Stahls (Querschliff) bei 500-facher Vergrößerung



Die Abbildungen 26 bis 29 zeigen das Gefüge des Armco-Eisens. In Längs- und Querrichtung gibt es aufgrund der vorangegangenen Lösungsglühung keine Vorzugsorientierung der Körner. Generell zeigt Armco-Eisen große Körner aus Ferrit, mit einer Korngröße im Bereich von 100  $\mu\text{m}$ , ohne das Vorhandensein einer zweiten Phase oder sonstigen Ausscheidungen.

In den Abbildungen 30 bis 33 ist das Gefüge des L80-Stahls in Längs- und Querrichtung dargestellt. Hier sieht man besonders bei der 50-fachen Vergrößerung eine vorhandene Zeiligkeit in Längsrichtung, jedoch nicht in Querrichtung. Das Gefüge des L80-Stahls ist im Vergleich zum Armco-Eisen viel feiner und besitzt somit eine größere Anzahl an Fallen. Die Korngröße der ehemaligen Austenitkörner liegt im Bereich zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$ . Das Gefüge des L80-Stahls besteht aus angelassenem Martensit und Anteilen von Restaustenit.

### 3.1.3 Mechanische Eigenschaften

Um die mechanischen Eigenschaften der Probenmaterialien zu bestimmen, wurden Härtewerte nach der Vickers Härteprüfmethode ermittelt und die Festigkeiten mithilfe dieser abgeschätzt (Härtewert multipliziert mit dem Faktor 3,2). Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2: Ermittelte Härtewerte und die dazugehörige, abgeschätzte Festigkeit der beiden Versuchsmaterialien

Werkstoff	Härte [HV 1]	Abgeschätzte Zugfestigkeit [MPa]
Armco-Eisen	80	255
L80-Stahl	244	780

Armco-Eisen zeigt eine deutlich geringere Härte im Vergleich zu L80-Stahl und somit auch eine geringere Zugfestigkeit.

## 3.2 Beladungsmethoden

Die jeweiligen Beladungsversuche fanden für Armco-Eisen und L80-Stahl bei Raumtemperatur statt. Dabei wurden pro Bedingung, sofern nicht anders gekennzeichnet, jeweils drei Proben beladen und der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Die Versuchsbedingungen wurden ausgehend von der Auslagerung der Materialien in neutraler Lösung schrittweise gesteigert, um einen weiten Bereich der Wasserstoffkonzentration abzubilden.

### 3.2.1 Auslagerung

Bei den Auslagerungsversuchen wurde die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs in einem vorgegebenen Medium bei verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Versuchsaufbau sollte dabei möglichst einfach gehalten werden, um den Auslagerungstest für verschiedene Probenarten oder Geometrien zu ermöglichen. Die Probe wurde dabei, wie in Abbildung 34 ersichtlich, mittels eines Glasprobenhalters in die Lösung eingetaucht. Bei längeren Versuchsdauern wurde zusätzlich das Becherglas mittels Uhrglas oder einer Verschlussfolie abgedeckt, sodass ein eventuelles Ausdampfen der Lösung verhindert wurde.

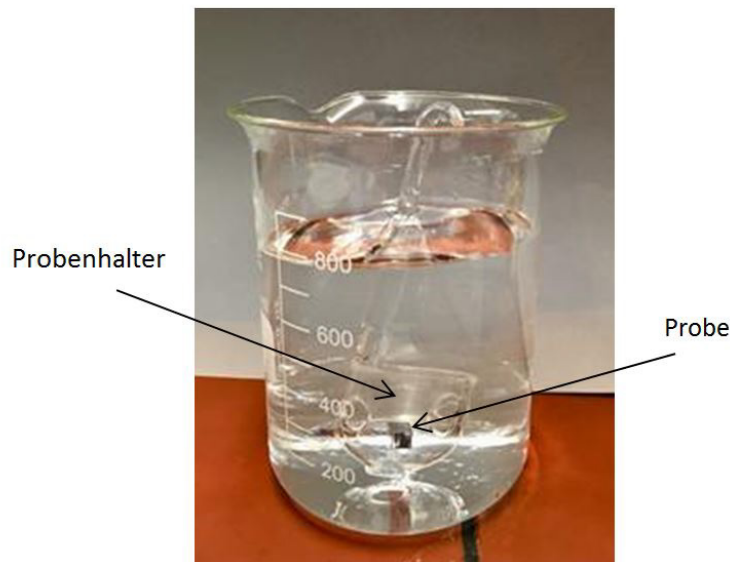


Abbildung 34: Versuchsaufbau bei der Wasserstoffbeladung mittels Auslagerung

Der Versuch wurde wie folgt durchgeführt:

1. Probe je 3 Minuten zuerst in gebrauchtem Aceton, dann in frischem Aceton im Ultraschallbad reinigen;

2. Abtrocknen der Probe mit einem Papiertuch;
3. Einbringen der Probe in jeweils 800 ml Prüflösung;
4. nach Entnahme der Probe aus der Prüflösung sofortiges Kühlen in einem Becherglas mit flüssigem Stickstoff;
5. Nassschleifen der Probe mit Schleifpapier der Körnung 120, ohne längere Erwärmung der Probe;
6. Durchführung der Wasserstoffanalyse mittels Trägergasheißeextraktion (Probe mit Aceton reinigen – Föhnen – Wägen – Einbringen der Probe in den Wasserstoffanalysator).

Die Wasserstoffbeladung mittels Tauchversuch wurde in vier unterschiedlichen Lösungen durchgeführt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Festgelegte Versuchsbedingungen bei der Wasserstoffbeladung mittels Tauchversuch

<b>Bezeichnung</b>	<b>Medium</b>	<b>Thioharnstoff [g/l]</b>	<b>Sauergas [bar]</b>	<b>Stromdichte [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Wasserstoffdruck [bar]</b>
<b>Auslagerung neutral</b>	3,5 % NaCl	-	-	-	-
<b>Auslagerung sauer</b>	1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-
<b>Auslagerung neutral + Thio</b>	3,5 % NaCl	1	-	-	-
<b>Auslagerung sauer + Thio</b>	1 m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	-	-	-

### 3.2.2 Elektrochemische Beladung

Bei den elektrochemischen Beladungsversuchen wurde die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs in einem vorgegebenen Medium bei verschiedenen Zeiten und Stromdichten bestimmt. Während der gesamten Versuchsdauer wurde der Elektrolyt mittels Magnetrührer umgewälzt. Eine Darstellung des Versuchsaufbaus findet sich in Abbildung 35. Als Spannungsquelle diente ein Netzgerät (Peak Tech 6225 A) mit einer Feineinstellung des Stroms von 1 mA.

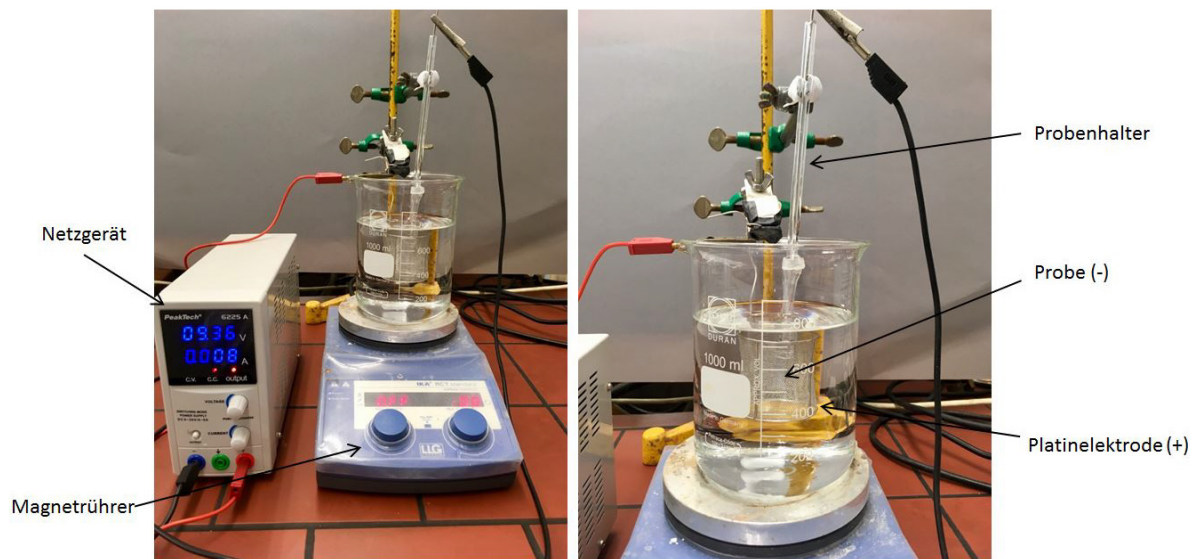


Abbildung 35: Darstellung des Versuchsaufbaus der kathodischen Wasserstoffbeladung

Der Versuch für die kathodische Beladung wurde wie folgt durchgeführt:

1. Ermittlung der Abmessungen der Probe;
2. Probe je 3 Minuten zuerst in gebrauchtem Aceton, dann in frischem Aceton im Ultraschallbad reinigen;
3. Abtrocknen der Probe mit einem Papiertuch;
4. Einbringen der Probe mittels Probenhalter in jeweils 800 ml Prüflösung;
5. Einsetzen der Platinelektrode (Netz) und des Magnetrührers;
6. Einstellen des Stroms am Netzgerät und Überprüfung mittels Multimeter;
7. nach Entnahme der Probe aus der Prüflösung sofortiges Kühlen in einem Becherglas mit flüssigem Stickstoff;
8. Nassschleifen der Probe mit Schleifpapier der Körnung 120 ohne längere Erwärmung der Probe;
9. Durchführung der Wasserstoffanalyse mittels Trägergasheißextraktion (Probe mit Aceton reinigen – Föhnen – Wägen – Einbringen der Probe in den Wasserstoffanalysator).

Die kathodische Beladung wurde in folgenden Lösungen und mit der angeführten Stromdichte durchgeführt:

Tabelle 4: Verwendete Beladungsbedingungen bei der kathodischen Wasserstoffbeladung

Bezeichnung	Medium	Thioharnstoff [g/l]	Sauergas [bar]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	Wasserstoffdruck [bar]
<b>Elektrolytisch neutral + Thio</b>	3,5 % NaCl	1	-	1	-
<b>Elektrolytisch sauer + Thio</b>	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	-	1	-

### 3.2.3 Druckwasserstoffbeladung

Die Druckwasserstoffbeladung wurde mittels Autoklaventests im H.E.A.T. Labor der Montanuniversität Leoben durchgeführt. In einem Autoklaven wurden, je nach Möglichkeit, eine oder drei Proben gleichzeitig beladen. Abbildung 36 zeigt dabei die Vorrichtung zur Befüllung eines Autoklaven, gesichert gegen Umfallen, mit einem Prüfgas.

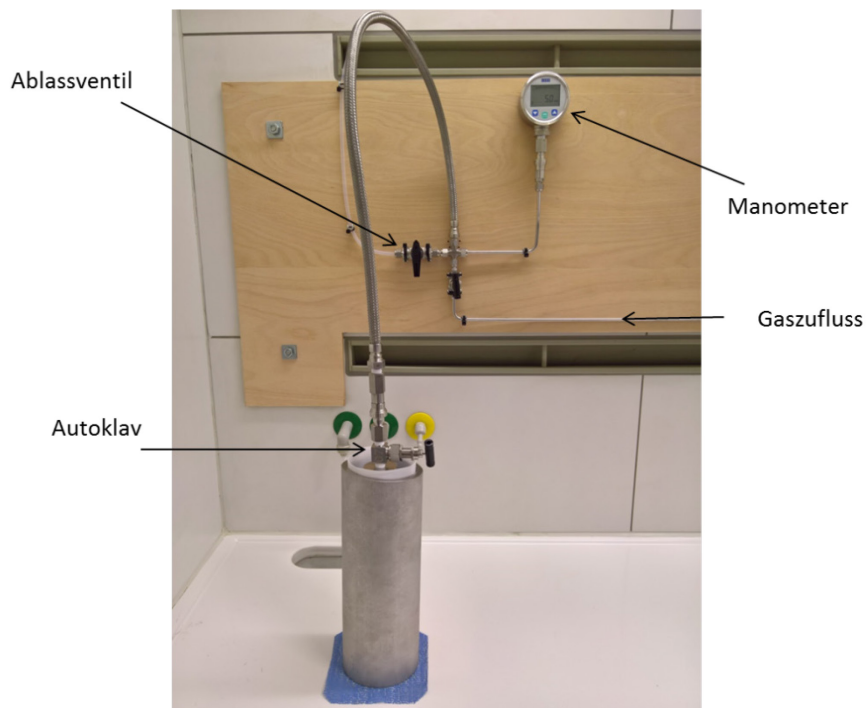


Abbildung 36: Darstellung der Vorrichtung zur Befüllung von Autoklaven mit einem Prüfgas

Der Versuchsablauf bei der Druckwasserstoffbeladung wurde wie folgt durchgeführt:

1. Probe je 3 Minuten zuerst in gebrauchtem Aceton, dann in frischem Aceton im Ultraschallbad reinigen;
2. Abtrocknen der Probe mit einem Papiertuch;
3. Einbringen der Probe in den Autoklav;
4. Abwechselndes, mehrmaliges Evakuieren und Argon spülen, um Sauerstoff aus dem Autoklav zu entfernen;
5. Einfüllen des Prüfgases;
6. Bei Versuchsende Auslassen des Prüfgases aus dem Autoklav;
7. nach Entnahme der Probe aus dem Autoklav sofortiges Kühlen in einem Becherglas mit flüssigem Stickstoff;
8. Nassschleifen der Probe mit Schleifpapier der Körnung 120 ohne längere Erwärmung der Probe;
9. Durchführung der Wasserstoffanalyse mittels Trägergasheißeextraktion (Probe mit Aceton reinigen – Föhnen – Wägen – Einbringen der Probe in den Wasserstoffanalysator).

Die Druckwasserstoffbeladung wurde in folgenden Prüfgasen durchgeführt:

Tabelle 5: Versuchsbedingungen bei der Durchführung von Autoklaventests

Bezeichnung	Medium	Thioharnstoff [g/l]	Sauergas [bar]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	Wasserstoffdruck [bar]
<b>20 bar H<sub>2</sub></b>	Trocken	-	-	-	20
<b>100 bar H<sub>2</sub></b>	Trocken	-	-	-	100

### 3.2.4 H<sub>2</sub>S Beladung

Die Wasserstoffbeladung in Sauergasatmosphäre wurde im Sauergaslabor der Firma voestalpine Tubulars GmbH in Kindberg (A-8652) durchgeführt. Bei der Beladung unter Sauergasatmosphäre wurden pro Beladungsdauer und Werkstoff zwei Proben parallel beladen und aus den Ergebnissen die Mittelwerte und Standardabweichungen gebildet. Die Proben wurden bei diesen Versuchen auf den Boden der jeweiligen Versuchsbehälter gestellt und diese in Folge mit Prüflösung und Prüfgas befüllt.

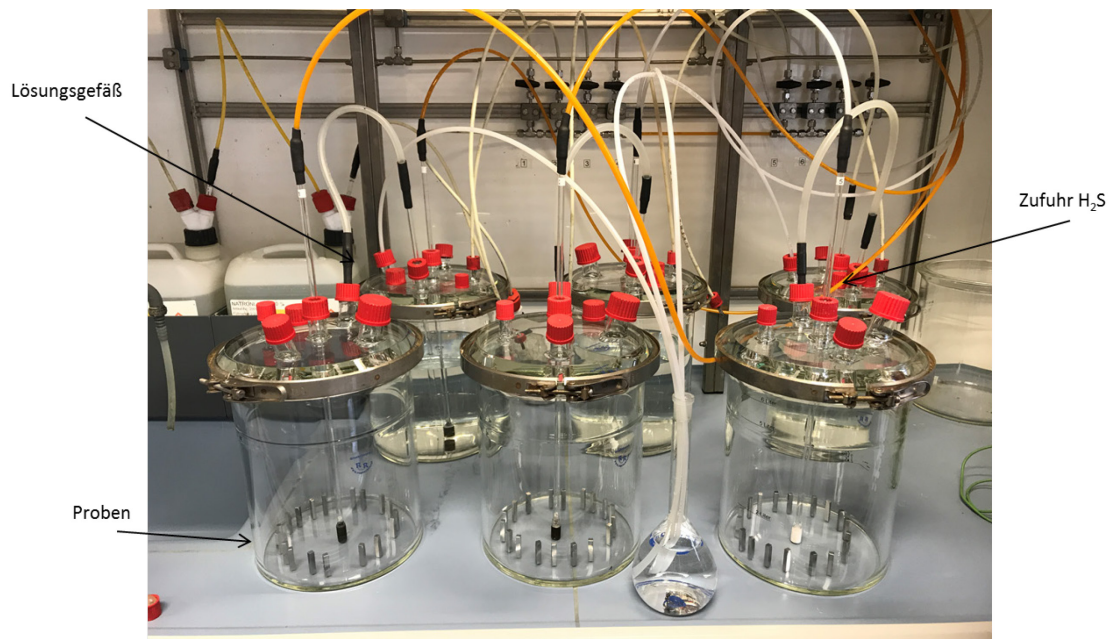


Abbildung 37: Versuchsaufbau zur Wasserstoffbeladung unter Sauer gasatmosphäre

Der Versuchsablauf wurde angelehnt an NACE TM0177 wie folgt durchgeführt:

1. Probe je 3 Minuten zuerst in gebrauchtem Aceton, dann in frischem Aceton im Ultraschallbad reinigen;
2. Abtrocknen der Probe mit einem Papiertuch;
3. Spülung der Prüflösung mit N<sub>2</sub> für 12 Stunden;
4. Einbringen der Probe in den Versuchsbehälter;
5. Einfüllen der Prüflösung in den Versuchsbehälter und Spülung mit H<sub>2</sub>S;
6. bei Versuchsende Auslassen des Prüfgases und der Prüflösung aus dem Versuchsbehälter;
7. Rasche Entnahme der Probe aus dem Versuchsbehälter und sofortiges Kühlen in einem Becherglas mit flüssigem Stickstoff;
8. Nassschleifen der Probe mit Schleifpapier der Körnung 120 ohne längere Erwärmung der Probe;
9. Durchführung der Wasserstoffanalyse mittels Trägergasheißextraktion (Probe mit Aceton reinigen – Föhnen – Wägen – Einbringen der Probe in den Wasserstoffanalysator).

Die Sauer gasversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Tabelle 6: Testbedingung zur Wasserstoffbeladung in der Prüflösung nach NACE TM0177 (Solution A)

Bezeichnung	Medium	Thioharnstoff [g/l]	Sauer gas [bar]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	Wasserstoffdruck [bar]
H <sub>2</sub> S	NaCl/CH <sub>3</sub> COOH	-	1	-	-

### 3.3 Analysemethoden

Die Bestimmung des residualen Wasserstoffgehalts fand in einer Wärmeleitfähigkeitszelle mittels Trägergasheißextraktion statt. Bei dieser Methode wird die Wasserstoffprobe in einem temperierbaren Quarzrohrföfen bei 950 °C von Stickstoff umspült und der enthaltene Wasserstoff aus der Probe extrahiert. Die freigesetzte Wasserstoffmenge kann aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und dem Trägergas in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle bestimmt werden. Als Kalibrationsstandard dient ein Kalibriergas mit einem Wasserstoffgehalt von 8,30 ppm. Bei der Trägergasheißextraktion wird der residuale Wasserstoffgehalt der Probe bestimmt und allenfalls chemisch gebundener Wasserstoff (meist in Form von Hydriden) bleibt in der Probe.



## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse der Wasserstoffbeladung der verwendeten Beladungsarten und Prüflösungen grafisch dargestellt und interpretiert. Die folgenden Darstellungen zeigen den residualen Wasserstoffgehalt in Gew.-ppm aufgetragen gegenüber der Beladungsdauer in Stunden. Die Beladungsdauer betrug 2-7-20-70-200 Stunden (3-30-336 Stunden für Sauer gasbedingungen). Vor der Versuchsdurchführung wurde der Wasserstoffgehalt beider Versuchswerkstoffe im Anlieferungszustand bestimmt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Grundwasserstoffgehalt im Anlieferungszustand

<b>Werkstoff</b>	<b>Wasserstoffgehalt [ppm]</b>	<b>Mittelwert [ppm]</b>	<b>Standardabweichung [ppm]</b>
	0,15		
<b>Armco-Eisen</b>	0,09	0,13	0,028
	0,15		
	0,09		
<b>L80-Stahl</b>	0,08	0,10	0,017
	0,12		

Alle Versuchsergebnisse werden als Wasserstoffgehalt bezeichnet und beinhalten den Grundwasserstoffgehalt und den Wasserstoffgehalt, welcher während der Beladung aufgenommen wurde. Die Ergebnisse aller Einzelmessungen sind im Anhang zu finden (Seite 65).

## 4.1 Auslagerung

Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit besprochen, wird bei einem Tauchversuch Material aufgelöst und Wasserstoff an den kathodischen Stellen der Probe gebildet. Somit hängt die aufgenommene Wasserstoffmenge beim Tauchversuch in erster Linie vom Korrosionsangriff auf die Probe und in weiterer Folge von der Anwesenheit von Elektrodengiften ab. Abbildung 38 stellt den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffaufnahme für die Auslagerung von Armco-Eisen dar.

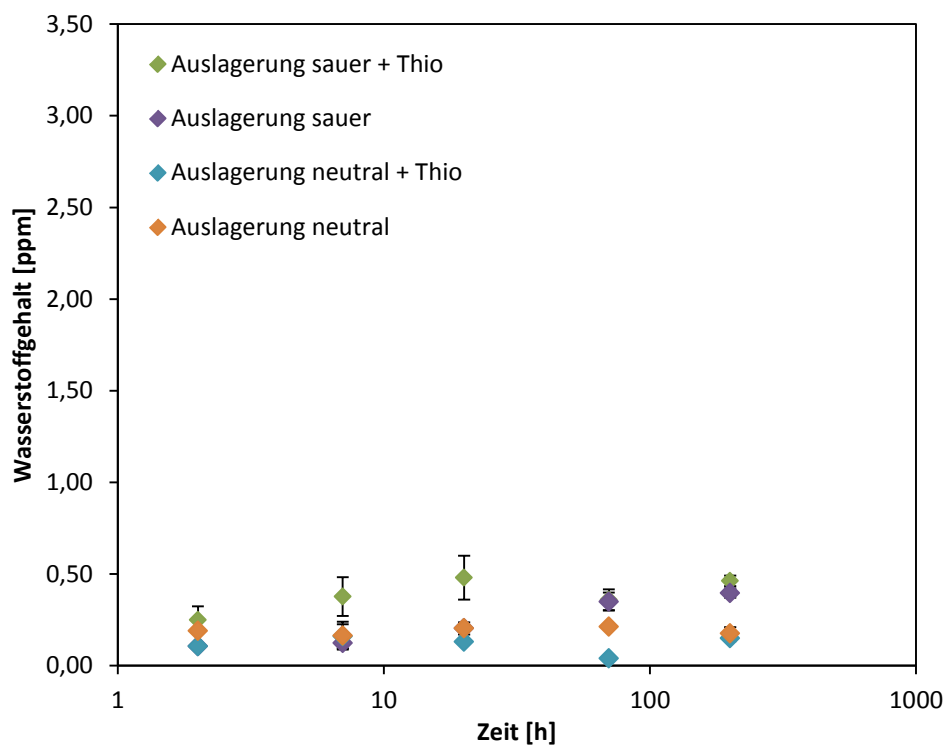


Abbildung 38: Gemessene Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Beladungsdauer für Armco-Eisen

Bei der Auslagerung in neutralen Lösungen mit Zusatz von Thioharnstoff als Elektrodengift liegen die gemessenen Werte nahe des Anlieferungszustands, da Thioharnstoff eine inhibierende Wirkung zeigt und somit ein Korrosionsangriff an der Probe stark vermindert wird. Die Auslagerung in neutraler Salzlösung und in saurer Lösung ohne Inhibitor zeigt durch den Korrosionsangriff eine leicht erhöhte Wasserstoffaufnahme. Die größte Wasserstoffaufnahme wird bei der Beladung in saurer Lösung mit Zugabe von Thioharnstoff erzielt, da es trotz der inhibierenden Wirkung von Thioharnstoff zu einem Korrosionsangriff kommt und Thioharnstoff infolge die Wasserstoffaufnahme fördert. Die Wasserstoffaufnahme von Armco-Eisen ist im Vergleich zu L80-Stahl (Abbildung 39) bei der Auslagerung deutlich geringer.

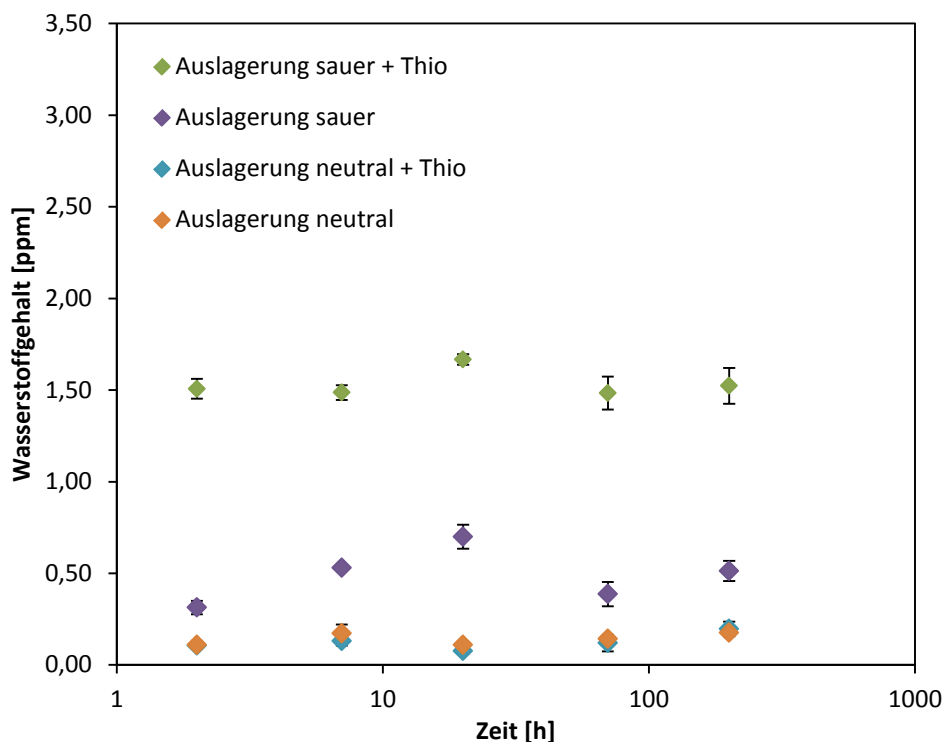


Abbildung 39: Gemessene Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Beladungsdauer für L80-Stahl

L80-Stahl zeigt zudem bei der Auslagerung ein ähnliches Verhalten wie Armco-Eisen. Bei der Auslagerung in der neutralen Lösung mit und auch ohne Thioharnstoff kommt es nur zu einer sehr geringen Aufnahme von Wasserstoff. Eine saure Beladung ohne Zugabe von Thioharnstoff führt hingegen zu einem erhöhten Materialverlust und infolge zu einer erhöhten Wasserstoffaufnahme, die ein Maximum bei einer Beladungsdauer von 20 Stunden zeigt. Bei der Zugabe von Thioharnstoff kommt es auch bei diesem Werkstoff zu einem Anstieg der Aufnahme von Wasserstoff. Dieser Verlauf zeigt ebenfalls bei einer Beladungsdauer von 20 Stunden ein leichtes Maximum, welches auf die Bildung einer Deckschicht zurückgeführt werden kann. Die Bildung einer Deckschicht verlangsamt in weiterer Folge den Korrosionsangriff und verändert das Gleichgewicht zwischen Absorption und Desorption.

## 4.2 Elektrochemische Beladung

Bei der elektrochemischen Wasserstoffbeladung kann Wasserstoff aufgrund des angelegten Potentials an der kathodisch polarisierten Elektrode gebildet werden. Zudem kann es abhängig vom Medium zu einem zusätzlichen Materialabtrag und der damit einhergehenden Bildung von Wasserstoff kommen. Dabei ist zu beachten, dass die Probe kathodisch geschützt wird und in neutralen Medien nur ein äußerst geringer Korrosionsangriff stattfindet. Die Ergebnisse der kathodischen Wasserstoffbeladung zeigen für Armco-Eisen einen deutlichen Unterschied zwischen der neutralen und der sauren Beladungsmethode (Abbildung 40). Die neutrale Wasserstoffbeladung mit Zugabe von Thioharnstoff zeigt bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  einen langsamen Anstieg bei höheren Beladungsdauern. Die saure Lösung hingegen zeigt rasch ein Maximum, dies bei einer Beladungsdauer von 20 Stunden, und einen sehr langsamen Abfall bei längeren Beladungszeiten. Der Verlauf folgt somit den Beobachtungen der Beladung in einem sauren Tauchversuch ohne angelegte Spannung und ist ebenfalls auf die Bildung einer Deckschicht zurückzuführen.

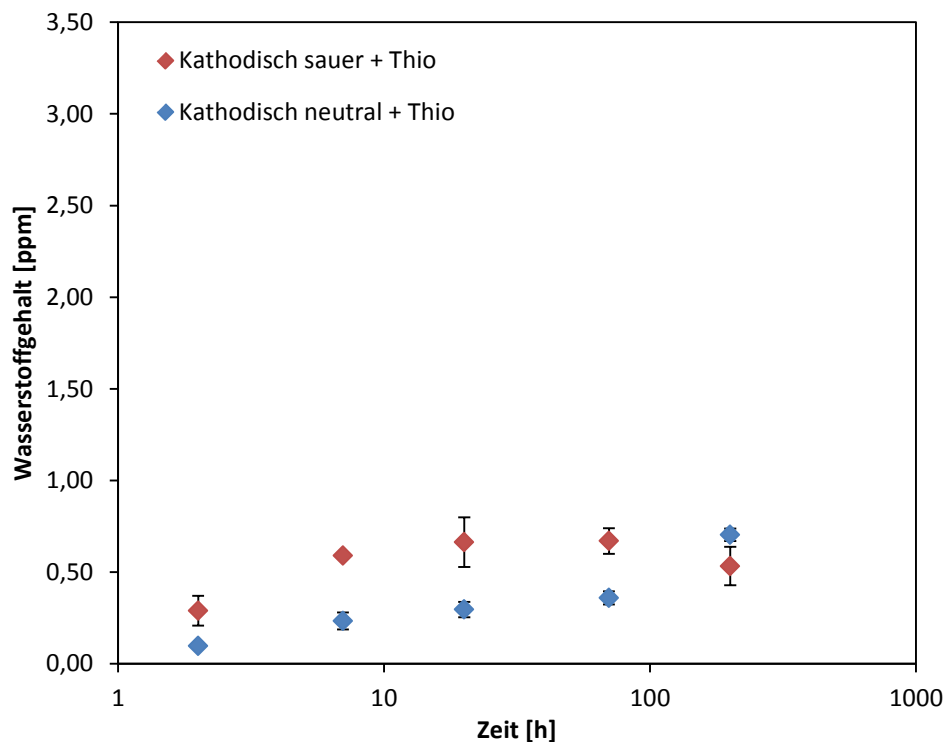


Abbildung 40: Gemessene Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Beladungsdauer für Armco-Eisen bei der kathodischen Wasserstoffbeladung

In der folgenden Darstellung wird die kathodische Wasserstoffbeladung für L80-Stahl gezeigt (Abbildung 41). Dieser Werkstoff weist das gleiche Verhalten wie das bereits vorhin diskutierte

Reineisen auf. Bei neutralen Lösungen kommt es im Gegensatz zu sauren Lösungen zu einem langsamen Anstieg des Wasserstoffgehalts.

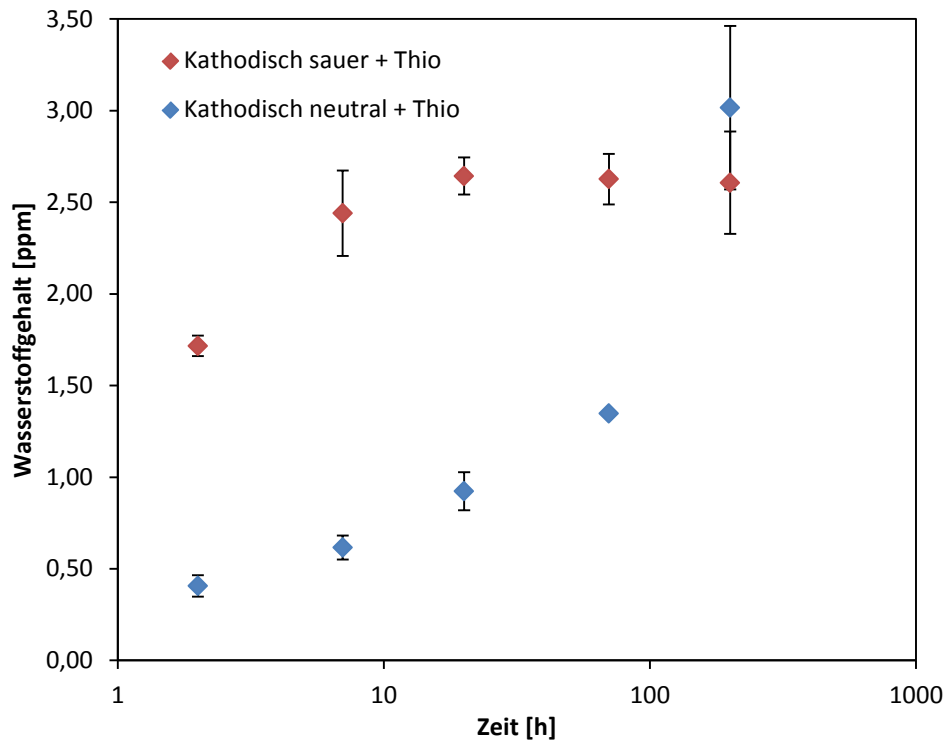


Abbildung 41: Gemessene Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Beladungsdauer für L80-Stahl

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass auch neutrale Lösungen einen maximalen Wasserstoffgehalt erreichen können, dieser aber aufgrund der fehlenden Deckschichtbildung höher liegt und durch das Fehlen der Überlagerung mit einem Korrosionsprozess erst nach längeren Beladungszeiten auftritt.

### 4.3 Druckwasserstoffbeladung

Die Beladung mit Druckwasserstoff in einem Autoklaventest dient der Einschätzung der Größenordnung für die Wasserstoffaufnahme in reiner Gasatmosphäre. Vergleicht man die einzelnen Daten für die Aufnahme von Wasserstoff in Armco-Eisen und L80-Stahl, sieht man, dass es durch Erhöhung des Drucks nur bei Reineisen zu einer geringen Erhöhung der aufgenommenen Wasserstoffmenge kommt, diese aber allesamt in einem sehr niedrigen Bereich liegen und deshalb sehr schwer detektierbar sind (Abbildung 42).

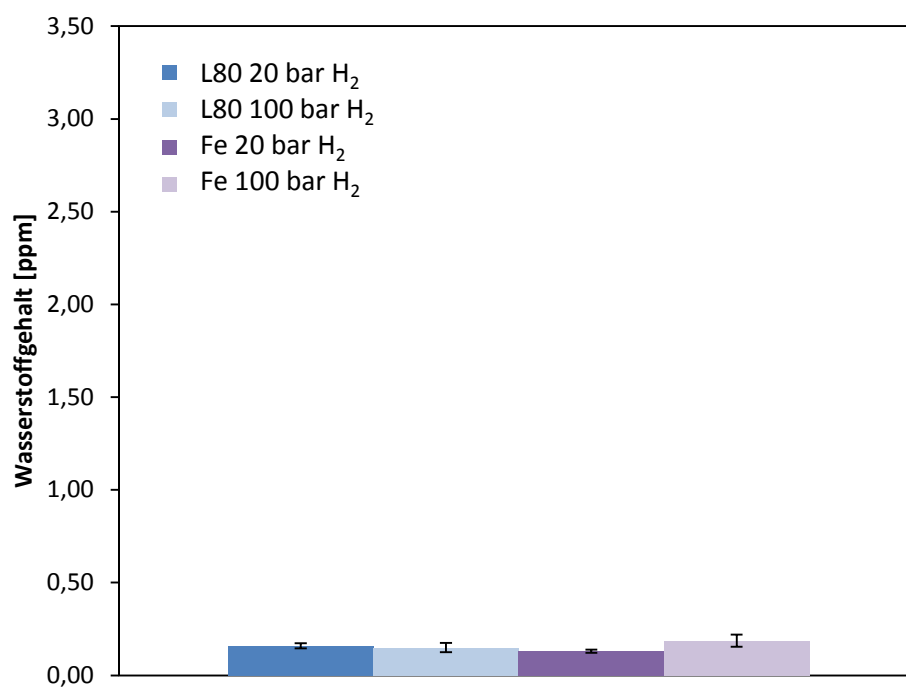


Abbildung 42: Gemessene Wasserstoffgehalte für L80-Stahl und Armco-Eisen nach 30 tägiger Druckwasserstoffbeladung

Um eine erhöhte Wasserstoffaufnahme durch Druckwasserstoff zu erzeugen, wäre sowohl eine Erhöhung des Drucks, als auch eine Erhöhung der Temperatur notwendig.

## 4.4 H<sub>2</sub>S Beladung

Bei der Wasserstoffbeladung unter Sauer gasatmosphäre wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus zwei Werten ermittelt. Armco-Eisen zeigte bei den Versuchen nach 30 und 336 Stunden deutliche Blasenbildung, die während des Schleifens der Proben akustisch und optisch wahrnehmbar war. Darüber hinaus zeigte Armco-Eisen erst bei einer Beladungsdauer von 336 Stunden eine optisch sichtbare Deckschicht, was den hohen Wasserstoffgehalt und das langsame Erreichen eines Plateaus erklärt (Abbildung 43).

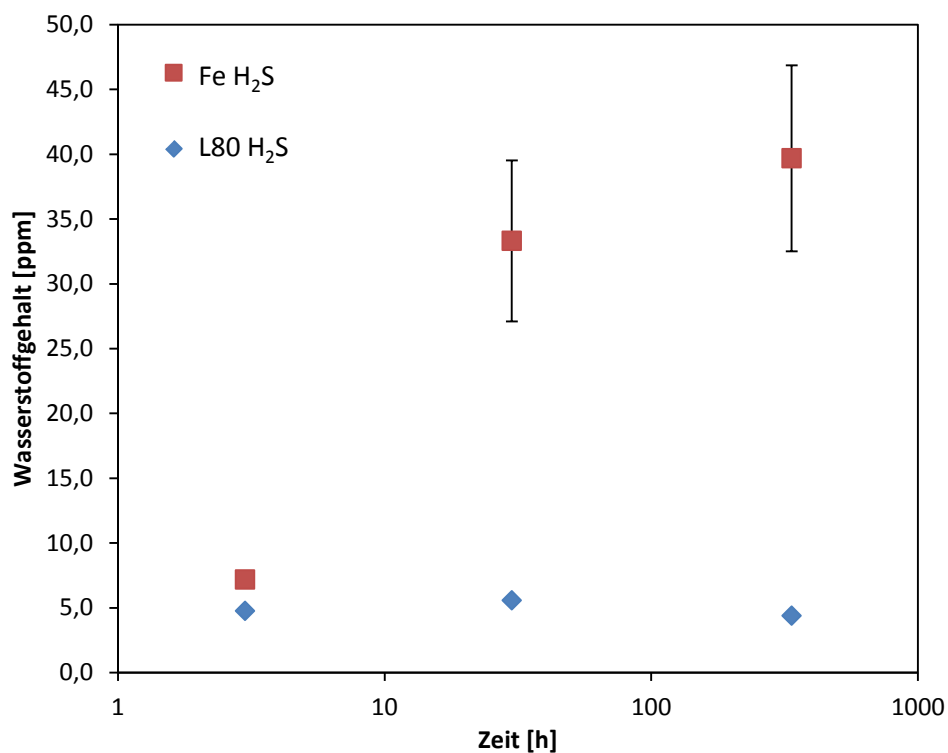


Abbildung 43: Gemessene Wasserstoffgehalte in Abhängigkeit der Beladungsdauer für L80-Stahl und Armco-Eisen unter Sauer gasatmosphäre

L80-Stahl bildete keine sichtbaren Blasen an der Oberfläche und zeigte schon nach kurzer Zeit die Bildung einer Deckschicht. Somit konnte bereits nach kurzer Zeit ein Plateauwert und ein geringes Abfallen nach längeren Beladungszeiten festgestellt werden.

## 5 Diskussion

### 5.1 Mechanismen

Bei der Wasserstoffbeladung in neutraler Lösung findet unabhängig von der Zugabe eines Rekombinationsgifts, aufgrund des geringen Korrosionsabtrags, nur eine sehr geringe Wasserstoffaufnahme statt. Bei der Aufnahme von Wasserstoff, bedingt durch Korrosion, ist ein Kurvenverlauf zu erkennen, der rasch ein Maximum erreicht und in weiterer Folge abfällt. Im Laufe des korrosiven Abtrags bilden sich Deckschichten, die der Bildung von Wasserstoff und der damit einhergehenden Absorption entgegenwirken.

Kathodische Beladung im sauren Medium führt ebenfalls zu einem stärkeren Korrosionsangriff und zur Bildung einer solchen Deckschicht. Dies hat zur Folge, dass die maximal aufgenommene Wasserstoffmenge in der neutralen Lösung höher ist, als in der sauren Lösung. Das Maximum der neutralen Lösung wird erst bei sehr langen Beladungszeiten erreicht. Um diese Erkenntnisse aus den Beladungsversuchen zu belegen, wurden pro Werkstoff sechs Proben 70 Stunden lang beladen. Anschließend wurden diese optisch untersucht und der Korrosionsabtrag gravimetrisch bestimmt (Abbildung 44). Bei der Bestimmung des Korrosionsabtrags kann der inhibierende Einfluss des Thioharnstoffs nachgewiesen werden, da bei der Auslagerung beider Werkstoffe in der sauren Lösung ein deutlich höherer Abtrag erkennbar war, als bei der mit Thioharnstoff inhibierten Lösung. Bei der kathodischen Beladung hingegen kommt es in der neutralen Lösung zu keinem korrosiven Angriff, bei der sauren Lösung kommt es jedoch, insbesondere beim L80-Stahl, zu einem erhöhten



Korrosionsangriff und folglich zu einer Beladung durch diesen und durch den Strom. Dies erklärt auch das rasche Auftreten eines Maximums der Wasserstoffmenge bei der sauren kathodischen Beladung.

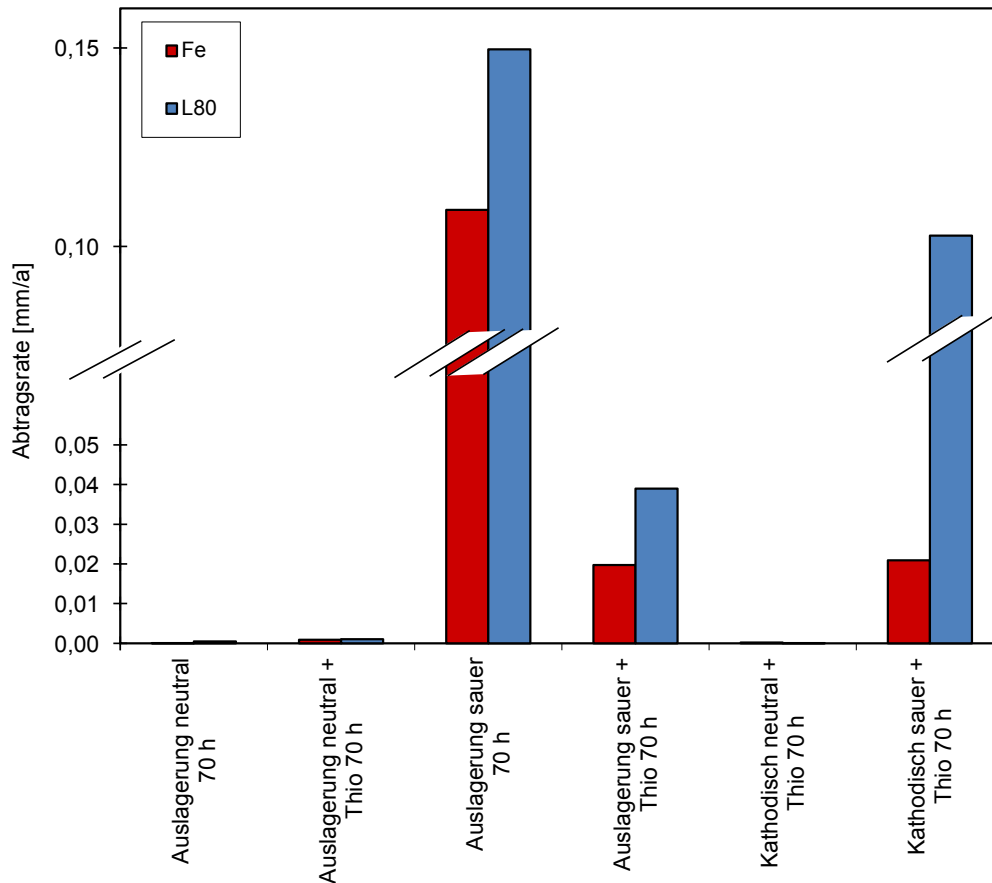


Abbildung 44: Abtragsraten ausgewählter Versuchsbedingungen

Bei der Betrachtung der Probenoberfläche in Abbildung 45 ist sowohl der stärkste Angriff bei der sauren Auslagerung ohne Thioharnstoff zu erkennen, als auch die inhibierende Wirkung von Thioharnstoff. L80-Stahl zeigt in sauren Lösungen einen starken Korrosionsangriff, dies bei gleichzeitiger Bildung einer dunklen Deckschicht. Armco-Eisen bildet solch eine Deckschicht nur in der sauren Lösung, jedoch nicht in der inhibierten Lösung. Bei der kathodisch geschützten Reineisenprobe in der sauren Lösung kommt es optisch nur zu einem geringen Korrosionsangriff. Dies korreliert gut mit der ähnlichen Aufnahme von Wasserstoff in Reineisen bei den verschiedenen kathodischen Beladungen.

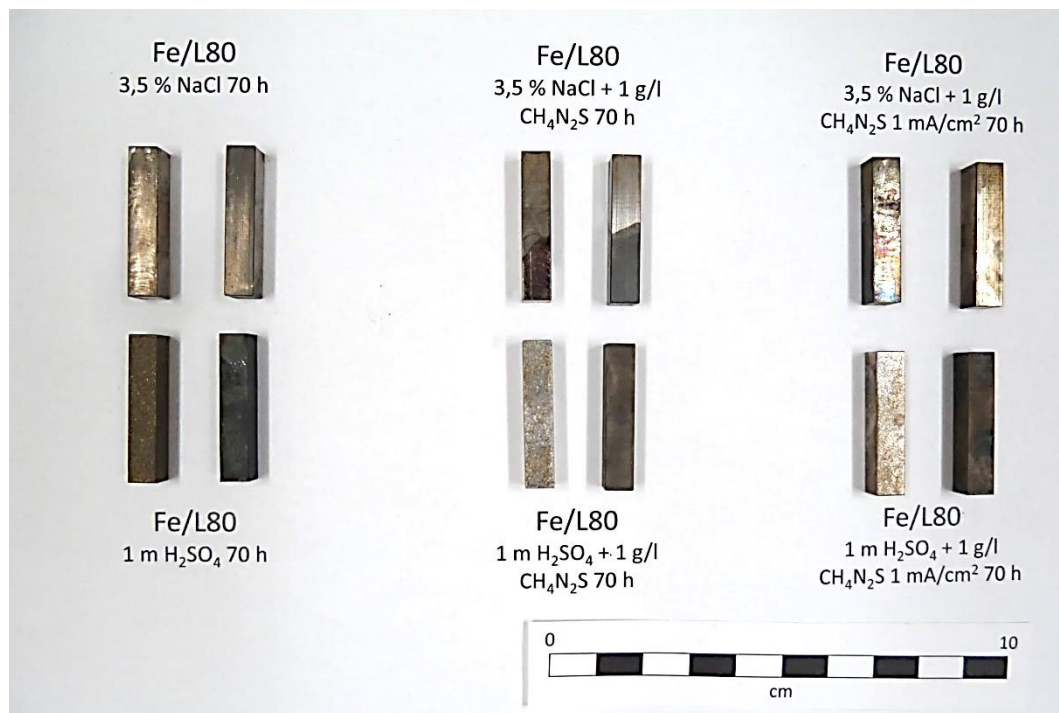


Abbildung 45: Versuchsproben nach durchgeführter Wasserstoffbeladung bei einer Beladungsdauer von 70 Stunden

Um ein besseres Verständnis für das Gleichgewicht zwischen Absorption und Desorption zu gewinnen, wurden für beide Materialien Desorptionskurven ermittelt (Abbildung 46). Dabei wurden jeweils drei Proben in derselben Lösung beladen und im Anschluss an den Beladungsversuch nach unterschiedlicher Dauer getestet. Armco-Eisen zeigt schon bei geringen Entladezeiten eine vollständige Desorption des aufgenommenen Wasserstoffs, während bei L80-Stahl erst nach 14 Tagen eine fast vollständige Desorption des Wasserstoffs eintritt. Grund dafür ist zum einen das unterschiedliche Gefüge und zum anderen die verschieden stark ausgeprägte Deckschichtbildung. Armco-Eisen besitzt weniger Fallen in welchen der Wasserstoff gespeichert werden kann und bildet im Vergleich zu L80-Stahl eine weitaus porösere Deckschicht, welche die Desorption somit schwächer hemmt.

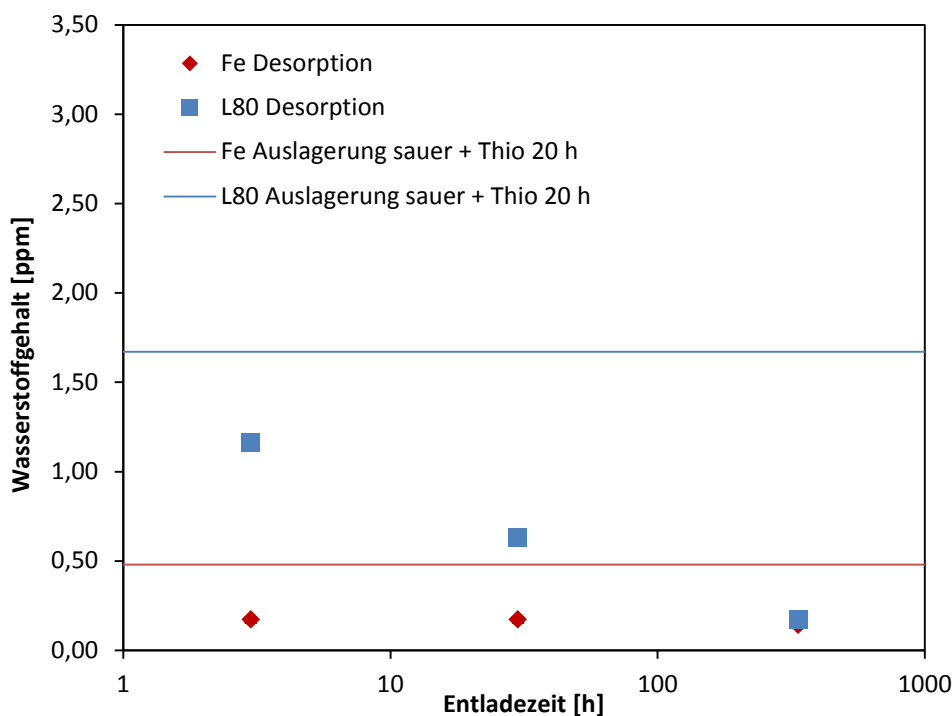


Abbildung 46: Desorptionskurven für Armco-Eisen und L80-Stahl nach vorangegangener Wasserstoffbeladung

## 5.2 Stromdichte

Vergleicht man die kathodische Beladung mit der Auslagerung, erkennt man eine höhere Aufnahme von Wasserstoff durch das Anlegen einer Spannung (Abbildung 47 und Abbildung 48). Durch die angelegte Spannung kommt es auch zu einem kathodischen Schutz der Probe, was eine verzögerte Bildung einer Deckschicht und in der Folge eine längere Aufnahme von Wasserstoff mit sich bringt. Insbesondere die Beladung in einer neutralen Lösung führt somit bei längeren Beladungsdauern zu höheren Wasserstoffgehalten als die saure Lösung. Ausgehend von der Bildung einer Deckschicht kann grundsätzlich gesagt werden, dass aggressive Bedingungen zu einer raschen Sättigung führen, während milde Bedingungen eine langsame Beladung mit verzögerter Sättigung zur Folge haben.

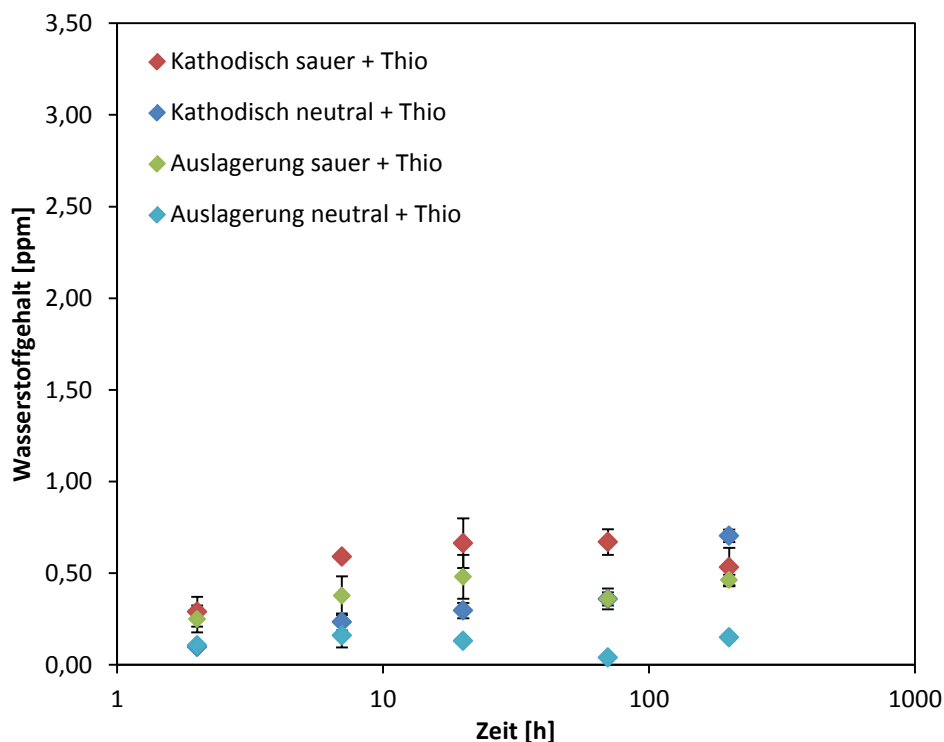


Abbildung 47: Vergleich der Wasserstoffbeladung mittels Tauchversuch und der kathodischen Wasserstoffbeladung für Armco-Eisen

Für den L80-Stahl wurde zusätzlich zur gegebenen Darstellung in Abbildung 48 eine Wasserstoffbeladung in neutraler Lösung mit Thioharnstoff über eine Zeitspanne von 30 Tagen durchgeführt, dies, um zu überprüfen, ob es bei längeren Beladungszeiten zu einer Aufnahme von Wasserstoff kommt. Der Wert für den Wasserstoffgehalt lag jedoch für die längste Beladungsdauer unter der Nachweisgrenze und zeigt somit ebenfalls, dass es bei einer Auslagerung in einer inhibierten neutralen Lösung zu keinem ausreichenden Korrosionsangriff kommt, um Wasserstoff aufzunehmen.

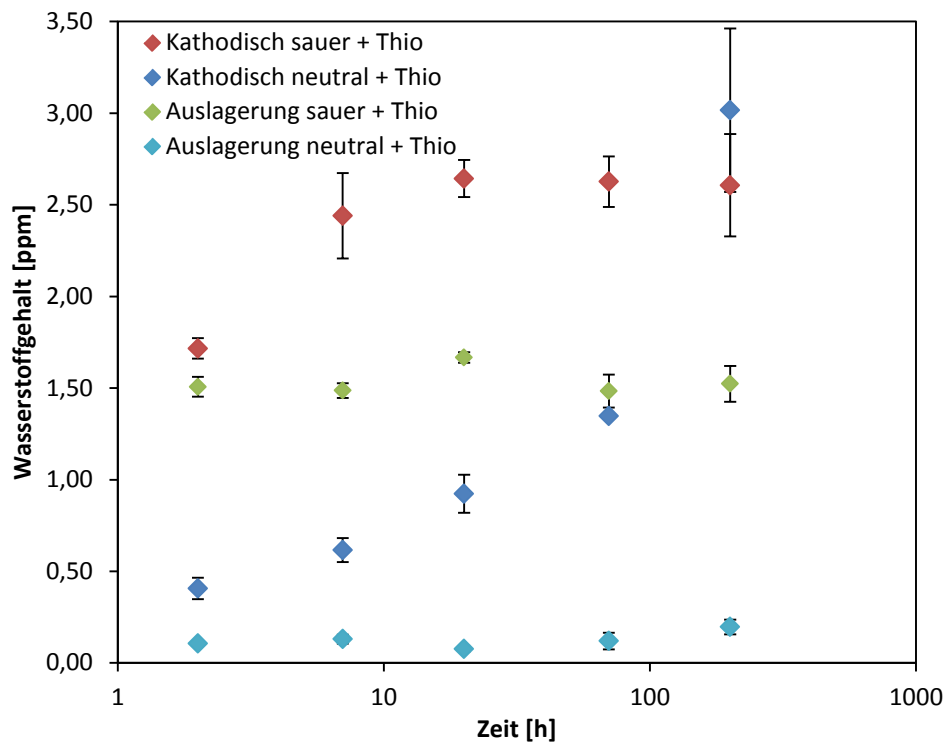


Abbildung 48: Vergleich der Wasserstoffbeladung mittels Tauchversuch und der kathodischen Wasserstoffbeladung für L80-Stahl

Um den Einfluss verschiedener Parameter zu überprüfen, wurden, ausgehend von einer Beladungsdauer von 20 Stunden, die Versuchsbedingungen angepasst. In Abbildung 49 wird der Einfluss der Stromdichte für Armco-Eisen aufgezeigt. Dabei konnte, bei zwei von drei Proben, bei einer Beladestromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  in der sauren Lösung Blasenbildung und somit eine enorme Streuung der Wasserstoffgehalte beobachtet werden.

Betrachtet man die Aufnahme von L80-Stahl bei höheren Beladestromdichten, sieht man in der sauren Lösung ebenfalls eine deutlich höhere Streuung der Werte und eine generelle Zunahme des Wasserstoffgehalts bei höheren Stromdichten (Abbildung 50). Für L80-Stahl ist der Anstieg in der aufgenommenen Wasserstoffmenge deutlich geringer im Vergleich zu Armco-Eisen. Daraus lässt sich schließen, dass L80-Stahl bei aggressiven Bedingungen eine dichtere Deckschicht als Armco-Eisen bildet und somit der Absorption von Wasserstoff stärker entgegen wirkt. Bei milden Bedingungen kommt es jedoch bei L80-Stahl zu einem höheren Korrosionsabtrag und Gefüge bedingt zu einer höheren Aufnahme von Wasserstoff als bei Armco-Eisen.

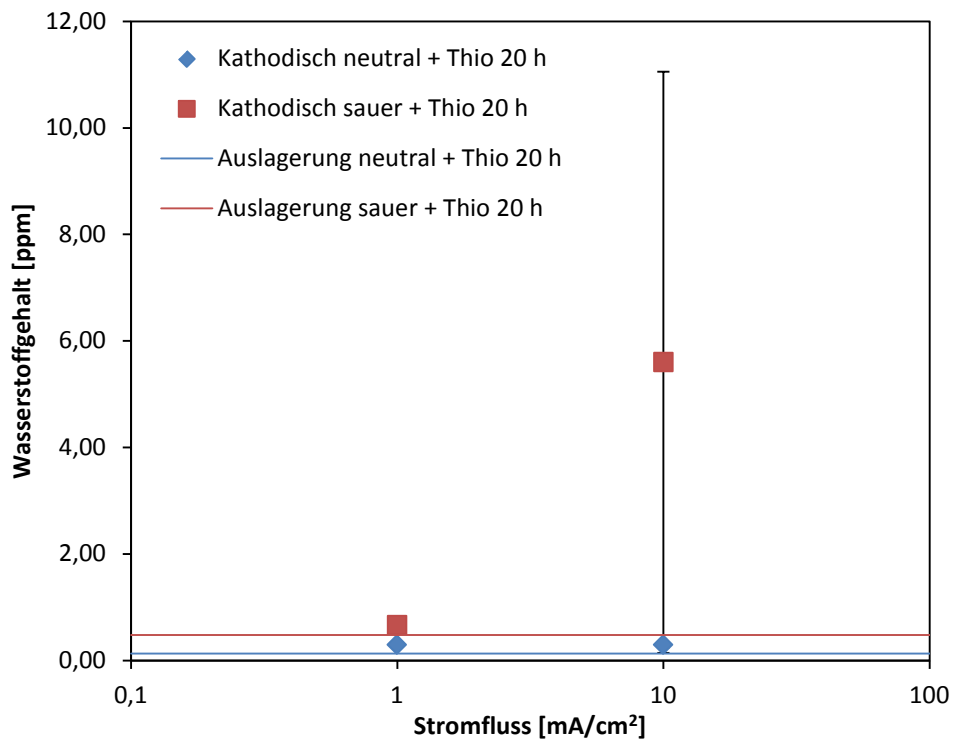


Abbildung 49: Einfluss der Beladestromdichte auf die Wasserstoffaufnahme von Armco-Eisen

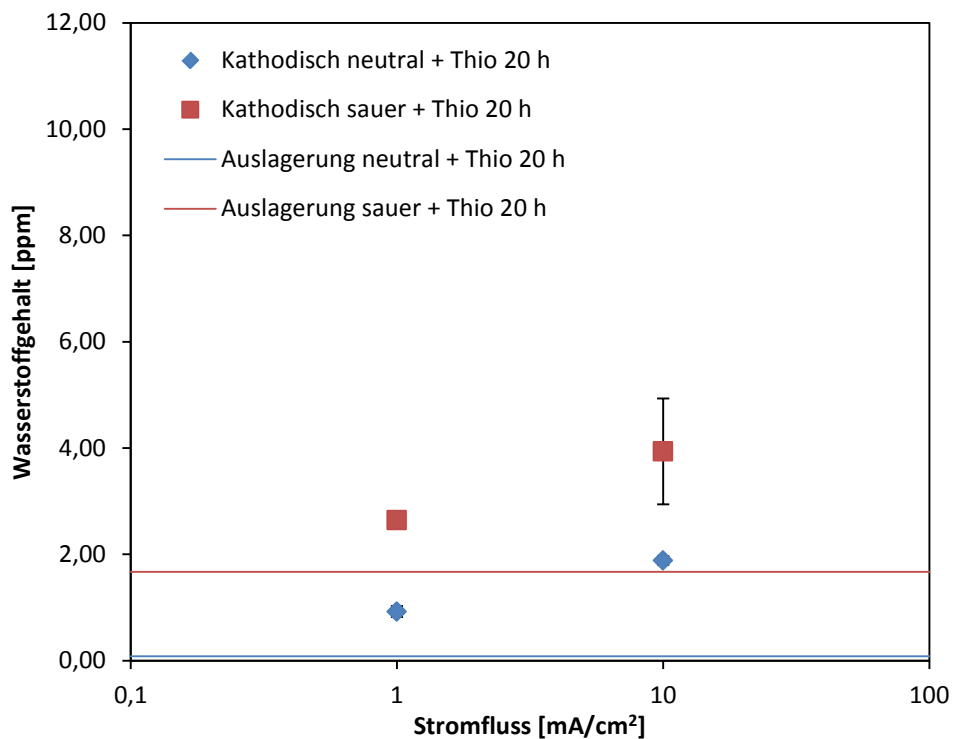


Abbildung 50: Einfluss der Beladestromdichte auf die Wasserstoffaufnahme von L80-Stahl

### 5.3 Elektrodengift

Eine weitere Erkenntnis konnte durch die zugegebene Menge von Thioharnstoff als Elektrodengift gewonnen werden. Dafür wurde der Gehalt an Thioharnstoff bei den 20-stündigen Tauchversuchen auf die zehnfache Menge erhöht und zusätzlich mit dem Grundwert der 20-stündigen Beladung ohne Thioharnstoff verglichen. Bei keinem Versuch konnte durch die markante Erhöhung der Menge an Thioharnstoff eine signifikante Erhöhung des Wasserstoffgehalts festgestellt werden. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt.

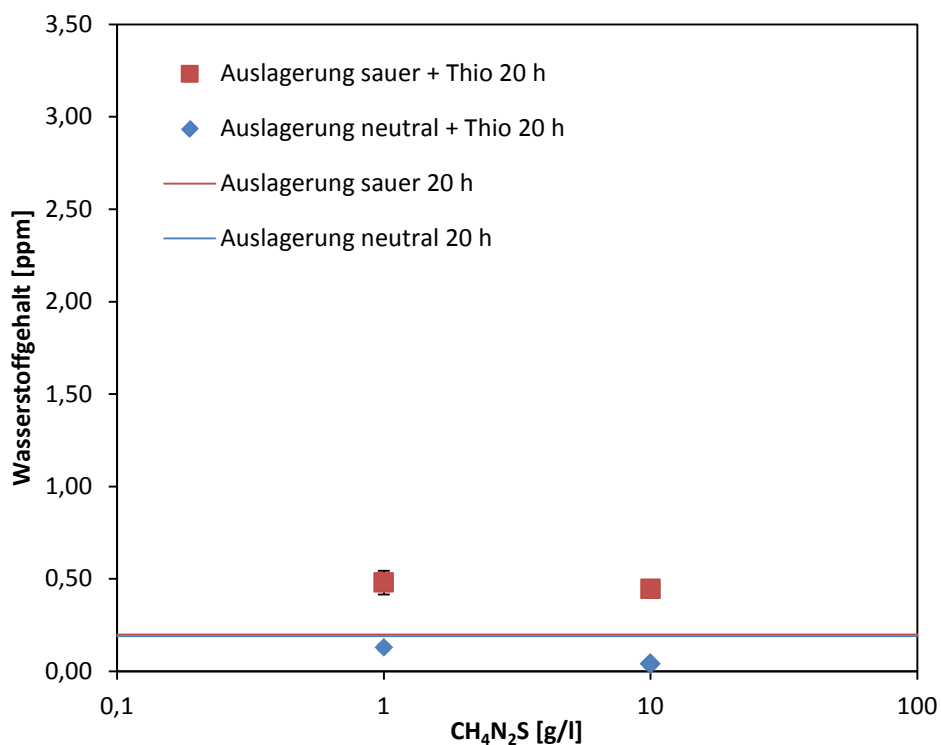


Abbildung 51: Einfluss der Menge an Thioharnstoff auf die Wasserstoffaufnahme von Armco-Eisen



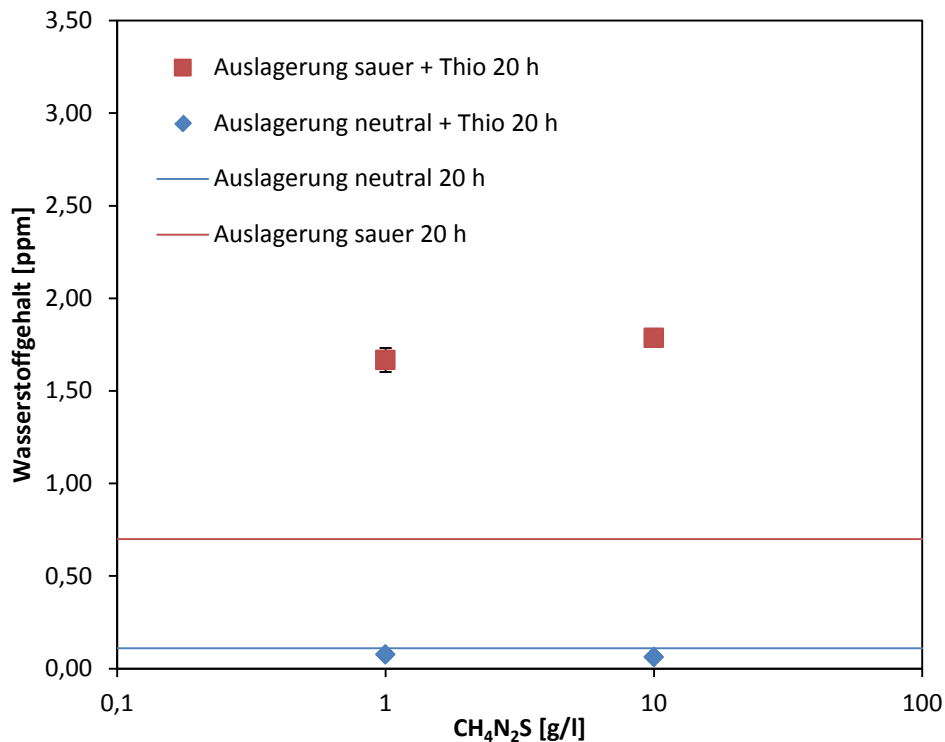


Abbildung 52: Einfluss der Menge an Thioharnstoff auf die Wasserstoffaufnahme von L80-Stahl

Zusätzlich wurde jeweils bei einer 20-stündigen Beladungsdauer, ausgehend von der Wasserstoffbeladung des L80-Stahls im sauren Tauchversuch mit Thioharnstoff, der Einfluss der Temperatur und bei der Auslagerung in der sauren Lösung der Einfluss der Schwefelsäurekonzentration bestimmt. Bei einer Temperaturerhöhung auf 80 °C kam es zu einem massiven Korrosionsangriff, jedoch zu einem leicht erniedrigten Wasserstoffgehalt, dies im Vergleich zur Beladung bei Raumtemperatur. Bei der Veränderung der Konzentration im sauren Tauchversuch von einer ein-molaren Lösung auf eine 20-prozentige Lösung kam es zum selben Phänomen wie bei der Erhöhung der Temperatur. Die Beobachtungen lassen darauf schließen, dass es bei aggressiveren Bedingungen zu einer Verschiebung des Maximums zu geringeren Zeiten kommt und bei milderer Bedingungen zu einer Verschiebung zu längeren Zeiten.

## 6 Zusammenfassung

Zusammenfassend werden in Abbildung 53 ausgewählte Ergebnisse der verschiedenen Beladungsmethoden miteinander verglichen. Die geringsten Wasserstoffkonzentrationen werden bei der Druckwasserstoffbeladung bei Raumtemperatur erreicht. Die Aktivierungsenergie zur Bildung von atomarem Wasserstoff ist in diesem Fall nicht gegeben und kann erst durch eine Temperaturerhöhung oder eine weitere Druckerhöhung erzielt werden. Für die beiden unterschiedlichen Werkstoffe ergab sich aufgrund der geringen Menge an aufgenommenen Wasserstoff kein markanter Unterschied. Die Wasserstoffbeladung in einem sauren Tauchversuch zeigt eine deutliche Aufnahme von Wasserstoff in den Werkstoff und ist für L80-Stahl um einiges höher als für Armco-Eisen. L80-Stahl zeigt bei eher sanften Beladungen immer höhere Werte im Vergleich zu Armco-Eisen, was mit der erhöhten Abtragsrate und dem Gefüge zusammenhängt.

Die kathodische Beladung in saurer Lösung zeigt durch die Überlagerung zwischen kathodischer Polarisation und Korrosion höhere Werte als die elektrolytische Beladung bei Ruhepotential. Bei eher sanften Beladungsbedingungen neigt erneut L80-Stahl zu einer erhöhten Aufnahme von Wasserstoff. Bei der Erhöhung der Stromdichte kommt es jedoch beim Armco-Eisen zu einer deutlich höheren Wasserstoffaufnahme als beim L80-Stahl.

Der Ansatz, dass bei aggressiveren Beladungsbedingungen Armco-Eisen mehr Wasserstoff aufnimmt als L80-Stahl, ist auch bei der Wasserstoffbeladung in Sauer gas zu erkennen. Bei dieser Methode werden große Mengen an Wasserstoff aufgenommen. Das ist sowohl auf das Medium – denn schwache Säuren, in diesem Fall Ameisensäure, werden als gefährlicher für die Aufnahme von Wasserstoff eingestuft, als starke Säuren – als auch auf die starke Wirkung von Sauer gas als Elektrodengift zurückzuführen.

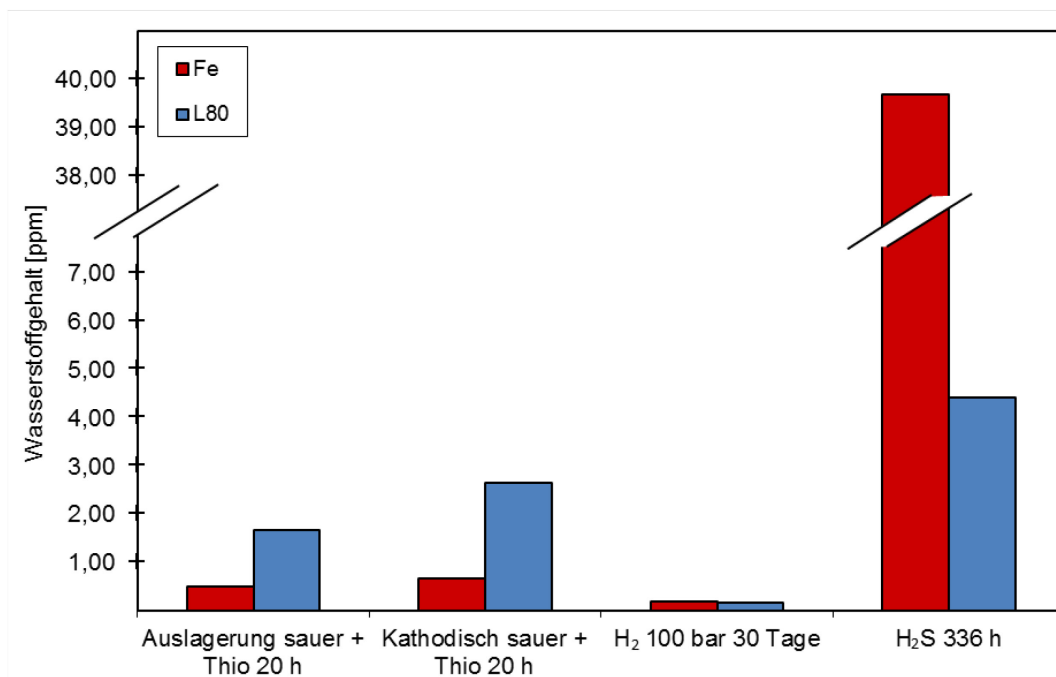


Abbildung 53: Überblick der Ergebnisse verschiedener Beladungsmethoden für die beiden Probenmaterialien Armco-Eisen und L80-Stahl

Bei den Versuchen in Schwefelwasserstoff ist aufgefallen, dass L80-Stahl schon nach kurzen Versuchszeiten eine schwarze Deckschicht bildet, welche die Aufnahme von Wasserstoff in das Material hemmt, während Armco-Eisen erst nach Beladungszeiten über 300 Stunden eine vergleichbare Deckschicht bildet. Ein ähnliches Verhalten zeigte Armco-Eisen auch bei kathodischen Beladungen mit erhöhten Stromdichten. L80-Stahl zeigt aufgrund der höheren Korrosionsabtragsrate und der größeren Anzahl an Gitterfehlern bei sanften Beladungsbedingungen höhere Wasserstoffkonzentrationen. Bei aggressiveren Beladungsbedingungen zeigt L80-Stahl aber aufgrund der raschen Bildung einer Deckschicht niedrigere Konzentrationen an Wasserstoff. Somit lässt sich auch feststellen, dass bei milden Beladungen die Korrosion und das Gefüge einen limitierenden Faktor darstellen, während bei aggressiven Beladungen die Bildung von Deckschichten eine entscheidende Rolle spielt. Vergleicht man alle Einflussgrößen, kann nun abschließend gesagt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur und der Säurekonzentration eine Verschiebung des jeweiligen Gehaltsmaximums bewirkt. Grund dafür ist neuerlich die Bildung einer Deckschicht, die bei einem aggressiver werdenden Medium schneller eintritt. Eine Erhöhung der Stromdichte bei der kathodischen Beladung hingegen führt zu höheren Werten, aber auch zur Blasenbildung bei zu hohen Strömen. Einen entscheidenden Einfluss haben aber auch die Beladungszeit und die Desorptionsdauer. Daher ist bei allen Versuchen eine exakte Einhaltung der genauen Beladungszeiten und die sofortige Kühlung zur Verhinderung der Desorption entscheidend.

## 7 Ausblick

In diesem Kapitel sollen Sachverhalte beschrieben werden, die beobachtet wurden und durch mögliche weitere Untersuchungen erweitert werden könnten. In Abbildung 54 ist der schematische Verlauf für die Aufnahme von Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen gezeigt.

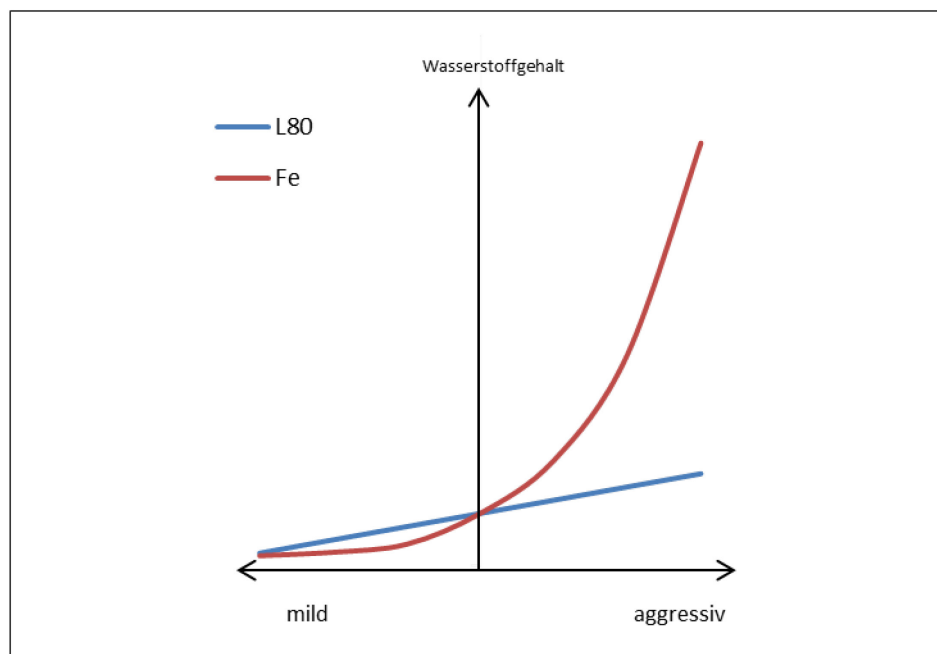


Abbildung 54: Schematische Darstellung der aufgenommenen Menge an Wasserstoff beim Übergang von „milden“ Beladungsbedingungen zu „aggressiven“ Beladungsbedingungen für Armco-Eisen und L80-Stahl. Bei den mildesten Bedingungen (Druckwasserstoffbeladung, Auslagerung neutral, sowie Auslagerung neutral + Thio) kommt es bei keinem der untersuchten Materialien zu einer markanten Wasserstoffaufnahme. Bei der Auslagerung in sauren Lösungen und sauren Lösungen mit Zusatz von

Thioharnstoff zeigt L80-Stahl eine stärkere Aufnahme als Armco-Eisen. Bei der kathodischen Beladung in saurer Lösung bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  ist weiterhin die erhöhte Aufnahme bei L80-Stahl zu beobachten. Erst bei höheren Stromdichten kommt es zu einer höheren Wasserstoffaufnahme in Armco-Eisen als in L80-Stahl. Bei der Beladung in Sauer gasatmosphäre kommt es zu einem noch gravierenderen Unterschied und Armco-Eisen zeigt deutlich höhere Werte für den aufgenommenen Wasserstoffgehalt. Mögliche Einflussgrößen für dieses Verhalten sind das Gefüge, die Korrosionsrate, die Bildung einer Deckschicht, sowie das Auftreten von Blasenbildung.

Armco-Eisen besitzt wenige Fehlstellen und kann demnach weniger Wasserstoff aufnehmen als L80-Stahl. Zusätzlich zeigt Armco-Eisen eine bessere Korrosionsbeständigkeit als L80-Stahl in der sauren Lösung. Beide Einflussgrößen erklären die geringere Aufnahme bei der Wasserstoffbeladung bei „milden“ Beladungsverhältnissen, jedoch nicht die erhöhte Aufnahme bei „aggressiven“ Beladungsbedingungen. Die Wasserstoffbeladung bei „aggressiven“ Medien zeigte zwei weitere auftretende Phänomene: Armco-Eisen bildete bei „aggressiven“ Bedingungen erst nach langer Verzögerung eine Deckschicht, während L80-Stahl sofort eine Deckschicht gebildet hat. Zusätzlich kam es bei diesen Bedingungen bei Armco-Eisen zu einer deutlichen Blasenbildung, während im festeren Material keine sichtbaren Blasen gebildet werden konnten. Somit wäre eine erste Erklärung für das Verhalten der beiden Werkstoffe geschaffen, es müssten jedoch andere Materialien ebenfalls untersucht werden, um einen generellen Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen Gefüge, Deckschichtbildung, Abtragsrate und Festigkeit herstellen zu können. Könnte man diese Einflussgrößen miteinander verknüpfen, wäre es in Zukunft möglich, eine empirische Formel für die Aufnahme von Wasserstoff in einem bestimmten Medium zu generieren und somit die Gefahren der Wasserstoffversprödung besser beurteilen zu können. Bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Korrosion besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Abtragsrate und der aufgenommenen Wasserstoffmenge. Bei der kathodischen Beladung besteht zusätzlich zum Korrosionsabtrag ein Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der aufgenommenen Wasserstoffmenge. Diese Zusammenhänge sind jedoch nur in einem gewissen Bereich sinnvoll, da bei hohen Abtragsraten ohnehin nicht die Schädigung durch Wasserstoff im Vordergrund steht und bei zu hohen Stromdichten Blasenbildung auftritt. Hinzu kommen als Einflussgrößen die Verwendung von Inhibitoren bzw. Rekombinationshemmern, sowie der Werkstoffeinfluss und eventuell das verwendete Medium, da es in schwachen Säuren bei gleicher Abtragsrate zu einer höheren Aufnahme von Wasserstoff kommt. Weitere Faktoren, die noch genauer untersucht werden könnten, sind der Einfluss der Temperatur, der Probenoberfläche und des Mediums auf die Aufnahme von Wasserstoff. Auch Langzeitversuche in neutralen Lösungen bei einer angelegten Spannung wären interessant um einen Plateauwert nachweisen zu können.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] W.H. Johnson, On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, *Proceedings of the Royal Society of London* 23 (1874) 168–179
- [2] Lord Rayleigh, On the question of hydrogen in the atmosphere, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 3 (1902) 416–422
- [3] M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging, *Acta Materialia* 61 (2013) 4607–4618
- [4] S. Takagi, Y. Toji, Application of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  Aqueous Solution to Hydrogen Embrittlement Resistance Evaluation of Ultra-high Strength Steels, *ISIJ International* 52 (2012) 329–331
- [5] M. Au, High temperature electrochemical charging of hydrogen and its application in hydrogen embrittlement research, *Materials Science and Engineering: A* 454-455 (2007) 564–569
- [6] H. Hieber, F. Erdmann-Jesnitzer, Das Verhalten von kohlenstoffarmem Stahl bei Wasserstoffbeladung und plastischer Verformung, *Archiv Eisenhüttenwesen* 44 (1973) 685–690
- [7] G. Mertens, L. Duprez, B.C. de Cooman, M. Verhaege, Hydrogen Absorption and Desorption in Steel by Electrolytic Charging, *Advanced Materials Research* 15 (2006) 816–821
- [8] C.S. John, W.W. Gerberich, The effect of loading mode on hydrogen embrittlement, *Metallurgical Transactions* 4 (1973) 589–594
- [9] M. Yan, Y. Weng, Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging, *Corrosion Science* 48 (2006) 432–444

- [10] X. Lei, H. Wang, F. Mao, J. Zhang, M. Zhao, A. Fu, Y. Feng, D.D. Macdonald, Electrochemical behaviour of martensitic stainless steel after immersion in a H<sub>2</sub>S-saturated solution, *Corrosion Science* 131 (2018) 164–173
- [11] A.-M. Brass, J. Chêne, Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties, *Corrosion Science* 48 (2006) 3222–3242
- [12] J. Rehrl, Wasserstoffversprödung in hochfesten, mikrolegierten Stählen, Dissertation, TU München, 2013
- [13] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 7296–7299
- [14] S. Takagi, Y. Toji, Hydrogen Embrittlement Resistance Evaluation of Ultra High Strength Steel Sheets for Automobiles, *ISIJ International* 52 (2012) 316–322
- [15] N. Fujimoto, T. Sawada, E. Tada, A. Nishikata, Effect of pH on Hydrogen Absorption into Steel in Neutral and Alkaline Solutions, *Materials Transactions* 58 (2017) 211–217
- [16] Y.F. Cheng, L. Niu, Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 558–562
- [17] D. Pérez Escobar, C. Miñambres, L. Duprez, K. Verbeken, M. Verhaege, Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging, *Corrosion Science* 53 (2011) 3166–3176
- [18] H. Asahi, D. Hirakami, Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel, *ISIJ International* 43 (2003) 527–533
- [19] M. Koyama, M. Rohwerder, C.C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe, K. Tsuzaki, Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation, *Materials Science and Technology* 33 (2017) 1481–1496
- [20] M. Loidl, Entwicklung einer Prüfmethode zur Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle hinsichtlich des Risikos zur Wasserstoff induzierten Rissbildung, Dissertation, Stuttgart, 2014
- [21] K. Wackermann, K. Krebs, W. Pfeiffer, J. Preußner, Hohlproben - Eine Alternative zur Autoklaventechnik,  
<https://www.iwm.fraunhofer.de/content/dam/iwm/de/geschaeftsfelder/werkstoffbewertung-lebensdauerkonzepte/mikrostruktur-eigenspannungen/wasserstoffversproedung-metallischer->

- werkstoffe/Hohlproben\_Autoklaventechnik\_i\_d\_2018\_g71\_FraunhoferIWM.pdf, abgerufen am 11.07.2019
- [22] H.J. Grabke, E. Riecke, Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels, *Materiali in Tehnologije* 34 (2000) 331–342
- [23] S. Pillot, L. Coudreuse, Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining, in: R.P. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, 51–93
- [24] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, 2012
- [25] A. Turnbull, M.W. Carroll, The Effect of Temperature and H<sub>2</sub>S Concentration on Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel in acidified NaCl, *Corrosion Science* 30 (1990) 667–679
- [26] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, A Study of internal Hydrogen Embrittlement of Steels, *Materials Science and Engineering: A* 286 (2000) 269–281
- [27] T.H. Nam, J.G. Kim, Y.S. Choi, Electrochemical hydrogen discharge of high-strength low alloy steel for high-pressure gaseous hydrogen storage tank: Effect of discharging temperature, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 999–1003
- [28] A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions, *Corrosion* 32 (1976) 321–331
- [29] R.N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H.W. Pickering, Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry into Iron - A Mechanistic Study, *Corrosion Science* 46 (1990) 460–467
- [30] S. Zheng, Y. Qi, C. Chen, S. Li, Effect of hydrogen and inclusions on the tensile properties and fracture behaviour of A350LF2 steels after exposure to wet H<sub>2</sub>S environments, *Corrosion Science* 60 (2012) 59–68
- [31] S.M. Wilhelm, D. Abayarathna, Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments, *Corrosion* 50 (1994) 152–159



- [32] V. Muralidhar, V. Jain, B. Rai (Eds.), Thiourea derivatives as steel corrosion inhibitors: Density functional theory and experimental studies, in: Corrosion 2019, 24.-28.3.2019, Nashville, TN, NACE, Houston, 13317
- [33] J.-N. Han, S.-I. Pyun, T.-H. Yang, Roles of Thiourea as an Inhibitor in Hydrogen Absorption into Palladium Electrode, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 4266–4272
- [34] C.C. Juang, J.K. Wu, The Effect of Chemical Additives on the Kinetics of the Absorption of Hydrogen in Steel, *Corrosion Science* 36 (1994) 1727–1733
- [35] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998
- [36] A.W. Hassel, K. Bruder, V. Denoose, A. Hennion, X. Vanden Eynde, M. Fiorucci, H. Oberhoffer, H. Baulig, J. Gerdenitsch, M. Wolpers, New approaches in electrolytic cleaning of cold rolled steel sheet, *Research Fund for Coal and Steel*, 2011
- [37] D. Suh, T.W. Eagar (Eds.), Mechanistic Understanding of Hydrogen in Steel Welds, in: International Workshop Conference on Hydrogen 1998, 6.-8.10.1998, Ottawa, CANMET, Hamilton, 105-110
- [38] G.K. Padhy, Komizo Y., Diffusible Hydrogen in Steel Weldments, *Transactions of Joining and Welding Research Institute* 42 (2013) 39–62
- [39] C. Batt, J. Dodson, M.J. Robinson, Hydrogen embrittlement of cathodically protected high strength steel in sea water and seabed sediment, *British Corrosion Journal* 37 (2002) 194–198
- [40] J.C. Clayton, Cladding Corrosion and Hydriding in Irradiated Defected Zircaloy Fuel Rods, *Corrosion Science* 45 (1989) 996–1002
- [41] I.I. Chernov, M.S. Staltsov, B.A. Kalin, L.Y. Guseva, Some problems of hydrogen in reactor structural materials: A review, *Inorganic Materials: Applied Research* 8 (2017) 643–650

## Anhang

Tabelle 8: Versuchsergebnisse Auslagerung neutral Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,26	0,19	0,067
	0,21		
	0,10		
7	0,27	0,16	0,076
	0,12		
	0,10		
20	0,25	0,20	0,032
	0,18		
	0,18		
70	0,23	0,21	0,012
	0,21		
	0,2		
200	0,20	0,18	0,032
	0,13		
	0,20		

Tabelle 9: Versuchsergebnisse Auslagerung sauer Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,12	0,11	0,012
	0,11		
	0,09		
7	0,14	0,12	0,030
	0,08		
	0,15		
20	0,20	0,20	0,012
	0,19		
	0,22		
70	0,28	0,35	0,050
	0,38		
	0,39		
200	0,37	0,40	0,025
	0,39		
	0,43		

Tabelle 10: Versuchsergebnisse Auslagerung neutral + Thio Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,11	0,11	0,012
	0,12		
	0,09		
7	0,08	0,16	0,065
	0,16		
	0,24		
20	0,14	0,13	0,008
	0,12		
	0,13		
70	0,04	0,04	0,008
	0,03		
	0,05		
200	0,13	0,15	0,016
	0,15		
	0,17		

Tabelle 11: Versuchsergebnisse Auslagerung sauer + Thio Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,34	0,25	0,073
	0,25		
	0,16		
7	0,27	0,38	0,105
	0,52		
	0,34		
20	0,35	0,48	0,120
	0,45		
	0,64		
70	0,43	0,36	0,057
	0,36		
	0,29		
200	0,43	0,46	0,029
	0,46		
	0,50		

Tabelle 12: Versuchsergebnisse Kathodisch neutral + Thio Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,09	0,10	0,005
	0,10		
	0,10		
7	0,25	0,23	0,046
	0,28		
	0,17		
20	0,34	0,30	0,041
	0,24		
	0,31		
70	0,31	0,36	0,036
	0,39		
	0,38		
200	0,67	0,70	0,034
	0,75		
	0,69		

Tabelle 13: Versuchsergebnisse Kathodisch sauer + Thio Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,19	0,29	0,081
	0,29		
	0,39		
	0,59		
7	0,59	0,59	0
	0,59		
	0,84		
	0,64		
20	0,64	0,66	0,136
	0,51		
	0,58		
70	0,75	0,67	0,070
	0,68		
	0,48		
200	0,68	0,53	0,105
	0,44		

Tabelle 14: Versuchsergebnisse Druckwasserstoffbeladung Armco-Eisen

Druck [bar]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
20	0,12	0,13	0,008
	0,13		
	0,14		
	0,15		
100	0,18	0,19	0,033
	0,23		

Tabelle 15: Versuchsergebnisse H<sub>2</sub>S Armco-Eisen

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
3	7,34	7,19	0,155
	7,03		
30	39,51	33,30	6,21
	27,09		
336	46,85	39,68	7,17
	32,51		

Tabelle 16: Versuchsergebnisse Auslagerung neutral L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,14	0,11	0,022
	0,10		
	0,09		
7	0,24	0,17	0,048
	0,15		
	0,13		
20	0,13	0,11	0,016
	0,11		
	0,09		
70	0,15	0,14	0,009
	0,13		
	0,15		
200	0,17	0,18	0,005
	0,18		
	0,18		

Tabelle 17: Versuchsergebnisse Auslagerung sauer L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,36	0,31	0,037
	0,31		
	0,27		
7	0,51	0,53	0,016
	0,53		
	0,55		
20	0,76	0,70	0,065
	0,73		
	0,61		
70	0,48	0,39	0,066
	0,34		
	0,34		
200	0,46	0,51	0,056
	0,49		
	0,59		

Tabelle 18: Versuchsergebnisse Auslagerung neutral + Thio L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,12	0,11	0,009
	0,10		
	0,10		
7	0,10	0,13	0,024
	0,13		
	0,16		
20	0,06	0,08	0,017
	0,07		
	0,10		
70	0,11	0,12	0,045
	0,07		
	0,18		
200	0,23	0,20	0,040
	0,14		
	0,22		

Tabelle 19: Versuchsergebnisse Auslagerung sauer + Thio L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	1,45	1,51	0,054
	1,49		
	1,58		
7	1,51	1,49	0,040
	1,43		
	1,52		
20	1,63	1,67	0,029
	1,67		
	1,70		
70	1,41	1,48	0,090
	1,43		
	1,61		
200	1,39	1,52	0,097
	1,56		
	1,62		

Tabelle 20: Versuchsergebnisse Kathodisch neutral + Thio L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	0,47	0,41	0,058
	0,33		
	0,42		
7	0,70	0,62	0,065
	0,54		
	0,61		
20	0,97	0,92	0,103
	1,02		
	0,78		
70	1,33	1,35	0,012
	1,35		
	1,36		
200	3,47	3,02	0,446
	2,41		
	3,17		

Tabelle 21: Versuchsergebnisse Kathodisch sauer + Thio L80-Stahl

Zeit [h]	Wasserstoffgehalt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]
2	1,64	1,72	0,056
	1,74		
	1,77		
7	2,27	2,44	0,233
	2,77		
	2,28		
20	2,61	2,64	0,101
	2,54		
	2,78		
70	2,51	2,63	0,138
	2,55		
	2,82		
200	2,90	2,61	0,280
	2,69		
	2,23		



Tabelle 22: Versuchsergebnisse Druckwasserstoffbeladung L80-Stahl

<b>Druck</b> <b>[bar]</b>	<b>Wasserstoffgehalt</b> <b>[ppm]</b>	<b>Mittelwert</b> <b>[ppm]</b>	<b>Standardabweichung</b> <b>[ppm]</b>
20	0,15	0,16	0,014
	0,15		
	0,18		
	0,15		
100	0,12	0,15	0,02
	0,18		
	0,18		

Tabelle 23: Versuchsergebnisse H<sub>2</sub>S L80-Stahl

<b>Zeit</b> <b>[h]</b>	<b>Wasserstoffgehalt</b> <b>[ppm]</b>	<b>Mittelwert</b> <b>[ppm]</b>	<b>Standardabweichung</b> <b>[ppm]</b>
3	4,73	4,76	0,03
	4,78		
30	5,50	5,58	0,08
	5,65		
336	4,53	4,40	0,14
	4,26		