

**TÜV-Verband-Merkblatt Werkstoffe**

# **Schädigung metallischer Werkstoffe durch den Einfluss von gasförmigem Wasserstoff**

Einführung für Sachverständige

MB WERK 1276:2025-09-01

- Leseprobe -

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Geltungsbereich</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Begriffe und Abkürzungen</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Modelle zu Schädigungsmechanismen</b>	<b>5</b>
4.1	HEDE	5
4.2	HELP	6
4.3	AIDE	7
4.4	Zusammenfassung der Schädigungsmodelle, Bezugnahme zu den Schädigungsmechanismen	7
<b>5</b>	<b>Schädigungsmechanismen</b>	<b>8</b>
5.1	Wasserstoffinduzierte Rissbildung (HIC)	8
5.2	Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (H-SpRK)	10
5.3	Blistering (Blasenbildung)	12
5.4	Spannungsorientierte wasserstoffinduzierte Rissbildung (SOHIC)	12
5.5	Hochtemperatur-Wasserstoff-Schädigung (HTHA)	13
5.6	Weitere Schädigungsmechanismen	15
5.7	Wasserstoffkrankheit des Kupfers	17
<b>6</b>	<b>Berücksichtigung der Wasserstoffversprödung bei der Entwurfsprüfung</b>	<b>17</b>
<b>7</b>	<b>Besonderheiten der schweißtechnischen Verarbeitung</b>	<b>18</b>
7.1	Wasserstoffbedingte Fehler im Schweißgut	19
7.2	Feuchtigkeit im Schweißzusatz und Umgebungsbedingungen beim Schweißen	19
7.3	Vermeidung von Wasserstoff im Schweißgut	20
7.4	Einfluss von verwendeten Schweißzusätzen	21
7.5	Einfluss von Schweißnaht-Unregelmäßigkeiten	21
7.6	Weiterführende Quellen	21
<b>8</b>	<b>Umgang mit bruchmechanischen Analysen</b>	<b>23</b>
<b>9</b>	<b>Methodische Werkstoffauswahl</b>	<b>25</b>
<b>10</b>	<b>Zerstörungsfreie Prüfungen (ZfP) zur Erkennung von Schädigungen durch Wasserstoff</b>	<b>28</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>29</b>
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>31</b>
<b>13</b>	<b>Normenverzeichnis</b>	<b>33</b>
<b>14</b>	<b>Weiterführende Quellen</b>	<b>35</b>
<b>15</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>36</b>
	<b>Anhang</b>	<b>37</b>
	Anhang 1: Schädigungsmechanismen beim Betrieb mit Wasserstoff in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen	37
	Anhang 2: Wasserstoffeignung metallischer Werkstoffe nach AD 2000-Regelwerk	38
	Anhang 3: Normen und technische Regeln	52

## Präambel

Dieses Merkblatt wurde von der TÜV-Verband-Kommission „Industrie“ erstellt. Er gibt allgemeine Hinweise über mögliche Schädigungen, die durch das Medium Wasserstoff beim Transport, der Lagerung und der Verwendung entstehen und wie sie vermieden werden können.

Dieses Merkblatt wurde von den Erstellern nach bestem Wissen aufgestellt und entspricht aus Sicht der Verfasser dem Stand der Technik. Die im Merkblatt enthaltenen Hinweise zeigen Zusammenhänge und mögliche Lösungsansätze auf. Eine Haftung, auch für die sachliche Richtigkeit der Darstellung in diesem Merkblatt, ist ausgeschlossen. Ebenso sind Patent- und andere Schutzrechte vom Anwender eigenverantwortlich zu klären.

Das Merkblatt wird laufend dem Stand der Technik angepasst. Anregungen hierzu sind zu richten an den Herausgeber:

**TÜV-Verband e. V.  
Friedrichstraße 136  
10117 Berlin**

## 1 Vorbemerkungen

Im Zuge der nationalen Anstrengungen zur Energiewende stehen Anlagen zur Erzeugung/Herstellung/Speicherung/Transport/Nutzung von gasförmigem Wasserstoff im Zentrum der zukünftigen Wasserstoffwirtschaft. Neben den infrastrukturellen und kommerziellen Randbedingungen zur Aufrechterhaltung der Versorgungssicherheit hat die Anlagen- und Betriebssicherheit die oberste Priorität.

Beim Einsatz von Wasserstoff kommt es zu Wechselwirkungen mit den beteiligten Werkstoffen, die im ingenieurtechnischen Sprachgebrauch unter dem Begriff der „Wasserstoffversprödung“ zusammengefasst werden. Eine wesentliche Anforderung an die technische Sicherheit bei der Wasserstoffverwendung ist daher, neben dem Brand- und Explosionsschutz, die Feststellung der Eignung der für einen bestimmten Einsatzzweck verwendeten Materialien/Werkstoffe. Eine solche Eignungsfeststellung für den zum Einsatz kommenden Werkstoff ist z. B. für den Geltungsbereich der Druckgeräte-richtlinie gemäß Anhang I Nr. 4.1 (b) erforderlich.

Beim Einsatz von gasförmigem Wasserstoff ergeben sich spezifische Fragestellungen, die in den aktuell verfügbaren harmonisierten Normen zur Druckgeräte-richtlinie (z. B. Normenreihen DIN EN 13445 und DIN EN 13480) bzw. in den nationalen Regelwerken (z. B. AD 2000-Regelwerk) bislang nicht ausreichend konkret und in der Tiefe beantwortet werden.

Das vorliegende Merkblatt dient der kompakten Darstellung der einschlägig bekannten Schädigungsmechanismen, die bei Fertigungsprozessen und bei Anlagenbetrieb mit Wasserstoff unter bestimmten Betriebsbedingungen in Komponenten aus metallischen Werkstoffen auftreten können. Das Merkblatt listet die momentan geltenden wasserstoffspezifischen Anforderungen auf.

Das Merkblatt gibt Hinweise für eine – soweit möglich – normativ untersetzte Bewertung bezüglich der Wasserstofftauglichkeit von Metallen und verweist auf einschlägige Erkenntnisquellen. Ebenfalls werden Prüfmethoden zur Ermittlung mechanisch-technologischer Kennwerte und ihr Einsatzspektrum/Anwendungsfall aufgezeigt. Darüber hinaus gibt das vorliegende Merkblatt eine Übersicht über bestehende technische wasserstoffspezifische Regeln/Standards. Sie gibt keine Kriterien zur abschließenden Bewertung der Eignung vor.

Tabelle 1: Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften metallischer Werkstoffe

Werkstoffeigenschaft	Einfluss
Festigkeit (Zugfestigkeit, Dehn-, Streckgrenze)	↔
Zähigkeit (Bruchdehnung, -einschnürung)	↓
Härte	↔
Ermüdungsrisswachstum/Risswachstumsgeschwindigkeit	↑
Schwingfestigkeit	↓

## 2 Geltungsbereich

Aufgrund der vorhandenen Erfahrung von mit Wasserstoff betriebener Anlagentechnik sind maßgebliche Auswirkungen auf sicherheitstechnische Fragestellungen evident. Im Anhang 1 sind Schädigungsmechanismen beim Betrieb mit Wasserstoff in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen angeführt. Gleichzeitig ist das Wissen über die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff in seinen verschiedenen Aggregatzuständen und den im Anlagen- und Rohrleitungsbau verwendeten metallischen Werkstoffen bislang nicht umfänglich vorhanden bzw. ausgeforscht.

In vielen Entscheidungssituationen auf Betreiber- oder Herstellerseite wird eine unabhängige Expertise von qualifizierten Stellen erforderlich sein bzw. werden.

Das Merkblatt wurde für zuständige Überwachungsstellen und notifizierte Stellen nach PED/DGRL erarbeitet und enthält – in kompakter Form – diejenigen Aspekte und Quellen, diese Expertise-Fähigkeit zu erlangen.

Dieses Merkblatt dient primär nicht zur Eignungsbewertung von Materialien/Werkstoffen, kann aber einen Beitrag dazu leisten.

## 3 Begriffe und Abkürzungen

AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission, Schädigungsmechanismus (Modell)
DGRL	Druckgeräterichtlinie, Richtlinie 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates (siehe auch PED)
HEE	Hydrogen Environmental Embrittlement, Versprödung in gasförmigen Wasserstoffumgebungen
HEDE	Hydrogen-Enhanced Decohesion, Schädigungsmechanismus (Modell)
HELP	Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity, Schädigungsmechanismus (Modell)
HESIV	Hydrogen-Enhanced Stress-Induced Vacancies (wasserstoff- und spannungsinduzierte Leerstellen), Schädigungsmechanismus (Modell)
HIC	Hydrogen-Induced Cracking, wasserstoffinduzierte Rissbildung
H-SpRK	Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion
HTHA	High Temperature Hydrogen Attack, Hochtemperatur-Wasserstoff-Schädigung
HTK	Hochtemperaturkorrosion
PED	Pressure Equipment Directive 2014/68/EU of the European Parliament and of the Council (siehe auch DGRL)
SOHIC	Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking, spannungsorientierte wasserstoffinduzierte Rissbildung
SSC	Sulfide Stress Cracking, Sulfide-Spannungskorrosion

SWC	Stepwise Cracking, Stufenrissbildung
WEZ	Wärmeeinflusszone
ZfP	Zerstörungsfreie Prüfung

#### 4 Modelle zu Schädigungsmechanismen

Wasserstoffversprödung ist ein Phänomen, das in verschiedenen Mechanismen auftreten kann, die die strukturelle Integrität von Materialien beeinträchtigen. Zum Beispiel ist die Drucktheorie der Wasserstoffversprödung zweifellos eine der wesentlichsten und bedeutendsten Mechanismen, die das Auftreten von strukturellen Problemen in Materialien beeinflussen können. Sie ist in diesem Merkblatt als Wasserstoffmechanismus nicht separat aufgeführt, spielt jedoch bei den im Abschnitt 5 aufgeführten Schädigungsmechanismen eine wichtige Rolle. Neben der Drucktheorie ist mit HESIV ein weiterer bekannter Mechanismus als Nr. 5 gelistet.

Schlüsselmechanismen und Erläuterungen:

1. **Drucktheorie:** Atomarer Wasserstoff kann in Spannungsfeldern, Einschlüssen und Poren zu Molekülen rekombinieren, was zu einem erhöhten Druck führt und lokal hohe Spannungen erzeugt. Dies kann die strukturelle Stabilität beeinträchtigen und die Materialintegrität gefährden.<sup>1</sup>
2. **HEDE:** Diese Theorie bezieht sich auf die Abnahme der Kohäsionskräfte zwischen den Atomen des Materials, insbesondere des Eisens. Wasserstoff spielt eine Rolle bei der Reduzierung dieser Kräfte, was letztendlich zu einer erhöhten Anfälligkeit für Brüche und Rissbildung führt.
3. **HELP:** Lokale Fließprozesse werden durch Wasserstoff begünstigt, was wiederum die Ausbreitung von Rissen erleichtert. Dieser Mechanismus kann die Fähigkeit des Materials, sich plastisch zu verformen, beeinträchtigen und zu Rissausbreitung führen.
4. **AIDE:** Hierbei entstehen Poren vor der Risspitze, wobei Wasserstoff an der neu entstehenden Oberfläche adsorbiert wird. Dies führt zu einer Abnahme der Oberflächenenergie und begünstigt somit die Rissausbreitung.
5. **HESIV:** Bei hochfesten martensitischen Gefügen führt interstitiell gelöster Wasserstoff zur beschleunigten Bildung von Leerstellen. Dies kann dazu beitragen, die Materialintegrität zu schwächen und die Rissbildung zu fördern.<sup>2</sup>

Diese Mechanismen sind vielfältig und spielen eine entscheidende Rolle bei der plastischen Verformung und der Entstehung von Rissen bis zum Bruch. Sie verdeutlichen, wie Wasserstoff in verschiedenen Formen und Situationen die strukturelle Stabilität von Materialien beeinflussen kann. Ein umfassendes Verständnis dieser Mechanismen ist entscheidend, um Methoden zur Vermeidung oder Minimierung der Wasserstoffversprödung zu entwickeln und die Integrität von Materialien in verschiedenen Anwendungen zu gewährleisten.

##### 4.1 HEDE

Beim HEDE-Mechanismus wird die Annahme getroffen, dass das Elektron eines in der metallischen Matrix gelösten Wasserstoffatoms mit dem 3d-Orbital der benachbarten Eisenatome wechselwirken kann und als Proton in der Matrix verbleibt. Infolgedessen steigt die Elektronen-

<sup>1</sup> Nagumo, M.: Hydrogen related failure of steels – a new aspect, Materials Science and Technology, 20 (2004), S. 940–950. DOI: 10.1179/026708304225019687;

Pohl, M.: Wasserstoff in Metallen, Hochschulpraktikum, 2015;

Rehl, J.: Das Wasserstoffversprödungsverhalten hochfester Komplexphasenstähle, Dualphasenstähle und Stähle mit angelassenem martensitischem Gefüge sowie der Einfluss von Mikrolegierungselementen in diesen Stählen auf die Wasserstoffversprödungsneigung und Wasserstoffdiffusion, Dissertation, Technische Universität München, 2013;

Wendler-Kalsch, E.: Grundlagen und Mechanismen der wasserstoffinduzierten Korrosion metallischer Werkstoffe. In: Kuron, D. (Hrsg.): Wasserstoff und Korrosion, Band 2, Verlag Irene Kuron, 2000, S. 7–53.

<sup>2</sup> Fukai, Y.: The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties, 2. Auflage, Springer, 2005;

Nagumo, M.; Nakamura, M.; Takai, K.: Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 32 (2001), S. 339–347. DOI: 10.1007/s11661-001-0265-9.

dichte lokal an, die interatomaren Abstoßungskräfte werden erhöht und damit die Kohäsionskräfte zwischen den Eisenatomen verringert.<sup>3</sup> Eine detaillierte Abbildung zur HEDE-Abschwächung der interatomaren Bindungen findet sich bei S. P. Lynch.<sup>4</sup>

Da die Löslichkeit von Wasserstoff in vielen Metallen bei Raumtemperatur zu niedrig ist, muss eine weitere wichtige Annahme für dieses Modell getroffen werden. Diese beinhaltet, dass eine ausreichend hohe H-Konzentration z. B. in der Region nahe einer scharfen Riss Spitze, hervorgerufen durch das hydrostatische Spannungsfeld, akkumuliert werden muss. Die Akkumulation schwächt die interatomaren Bindungen vor der Riss Spitze und ermöglicht die Ausbreitung eines Risses bei deutlich geringeren Belastungen.<sup>5</sup> Zudem kommt es bei einer kritischen H-Konzentration zu einem Übergang vom duktilen zum spröden Bruchverhalten,<sup>6</sup> weshalb der HEDE-Mechanismus bereits zur Erklärung von spröden interkristallinen Bruchflächen, die bei hochfesten Stählen auftraten, herangezogen wurde.<sup>7</sup>

## 4.2 HELP

Dieses Modell erklärt die Wechselwirkung von diffusionsfähigem Wasserstoff mit Versetzungen. Wasserstoff erhöht demnach die Beweglichkeit und Geschwindigkeit von Versetzungen durch Senkung ihres Widerstands. D. h., Versetzungen, die durch eine Wasserstoffwolke abgeschirmt sind, bewegen sich bei gleicher Scherspannung schneller als Versetzungen ohne Wasserstoffwolke.

Dieses Verhalten konnte durch in-situ-TEM-Experimente bestätigt werden, in denen die Wirkung von Vakuum und Wasserstoff auf mechanisch beanspruchte Fe-Proben untersucht wurde. Es zeigt sich, dass die Bildung und Bewegung von Versetzungen in einer Wasserstoffumgebung erleichtert wird.

Damit die wasserstoffverstärkte Versetzungsbewegung mehr als nur ein vorübergehender Effekt ist, muss die Wasserstoffumgebung mit der Versetzung mitwandern. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit von der Dehnrates, Spannung und Temperatur. Bei hohen Dehnrates und hohen Spannungen übersteigt die Geschwindigkeit der Versetzungen jene, bei der die Versetzung aus der Wasserstoffumgebung ausbricht. Bei hohen Temperaturen bleibt der Wasserstoff nicht an die Versetzung gebunden. Außerhalb des Fensters für die Dehnrates oder die Temperatur wirkt Wasserstoff im Gitter daher als herkömmlicher Mischkristallverfestiger und behindert die Bewegung der Versetzungen.

Durch das Mitwandern der Wasserstoffumgebung wird die lokale Wasserstoffkonzentration durch die Bewegung der Versetzungen beeinflusst, und der entstandene Bruch zeigt lokal ein duktiles Versagen mit einem spröden Erscheinungsbild auf der makroskopischen Skala. Außerdem können die erzeugten Risse transgranular oder intergranular sein, je nachdem, ob hohe Wasserstoffkonzentrationen im Korn oder an den Korngrenzen vorhanden sind.

HELP ist bei niedriger bis mittlerer angelegter Spannung und bei niedrigen bis mittleren Wasserstoffkonzentrationen (unter der „kritischen“ Wasserstoffkonzentration) der dominante Mechanismus.

Eine schematische Darstellung des HELP-Mechanismus, der ein lokal begrenztes Zusammenwachsen von Mikrohohlräumen (Microvoid-Coalescence, MVC) bewirkt, findet sich bei Lynch.<sup>8</sup>

3 Binhan, S.; Wang, D.; Lu, X.; Wan, D.; Ponge, D.; Zhang, X.: Current challenges and opportunities toward understanding hydrogen embrittlement mechanisms in advanced high-strength steels: A review, *Acta Metallurgica Sinica*, 34 (2021), S. 741–754; Sobol, O.: Hydrogen assisted cracking and transport studied by ToF-SIMS and data fusion with HR-SEM, BAM-Dissertationsreihe, Band 160, Berlin, 2018.

4 Lynch, S. P.: Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, NACE International Corrosion Conference, 2007.

5 Binhan, S.; Wang, D.; Lu, X.; Wan, D.; Ponge, D.; Zhang, X.: Current challenges and opportunities toward understanding hydrogen embrittlement mechanisms in advanced high-strength steels: A review, *Acta Metallurgica Sinica*, 34 (2021), S. 741–754; Sobol, O.: Hydrogen assisted cracking and transport studied by ToF-SIMS and data fusion with HR-SEM, BAM-Dissertationsreihe, Band 160, Berlin, 2018.

6 Barrera, O.; Bombac, D.; Chen, Y.; Daff, T. D.; Galindo-Nava, E.; Gong, P.; Haley, D.; Horton, R.; Katzarov, I.; Kermode, J. R.; Liverani, C.; Stopher, M.; Sweeney, F.: Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: A review of experimental, modeling and design progress from atomistic to continuum, *Journal of Materials Science*, 53 (2018), S. 6251–6290. DOI: 10.1007/s10853-017-1978-5.

7 Djukic, M.; Bakic, G.; Šijački-Žeravčić, V.; Sedmak, A.: The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion, *Engineering Fracture Mechanics*, 216 (2019). DOI: 10.1016/j.engfrac-mech.2019.106528.

8 Lynch, S. P.: Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, NACE International Corrosion Conference, 2007.

#### 4.3 AIDE

Der AIDE-Mechanismus ist neben den vorangestellten Mechanismen HEDE und HELP ein weiterer Versprödungsmechanismus und wirkt meist im Zusammenspiel mit diesen.<sup>9</sup> Ähnlich wie der HELP-Mechanismus basiert AIDE darauf, dass die Bewegung von Versetzungen durch Wasserstoff erleichtert wird. Voraussetzung ist, dass Wasserstoff in der Nähe einer Risspitze adsorbiert wird. Dieser Wasserstoff schwächt die atomare Bindung des Metallgitters und erleichtert damit die Bildung von Versetzungen. Bei weiterer plastischer Verformung kommt es vor der Risspitze zur Bildung von Mikroporen und Überschneidung von Versetzungen. Dabei wird der Wasserstoff mit den Versetzungen in die plastische Zone transportiert und die Mikroporen, Einschlüsse oder Ausscheidungen werden zu neuen Ausgangspunkten von Versetzungen.<sup>10</sup>

#### 4.4 Zusammenfassung der Schädigungsmodelle, Bezugnahme zu den Schädigungsmechanismen

Die Schädigungsmodelle wie die Drucktheorie, HEDE, HELP, AIDE und HESIV beschreiben die mikroskopischen Mechanismen, durch die Wasserstoff die Materialeigenschaften verändert. Diese Schädigungsmodelle erklären, wie Wasserstoff die Bindungskräfte, die Plastizität oder die Versetzungsbewegung beeinflusst, was letztendlich zur Rissbildung führt.

Es gibt eine Vielzahl von Schädigungsmodellen, um die phänomenologischen Erkenntnisse der Wasserstoffversprödung zu erklären. Keines dieser Schädigungsmodelle ist in der Lage, sämtliche wasserstoffinduzierte Schädigungen zufriedenstellend zu beschreiben. Je nach Werkstoff und Beanspruchungsart tragen mehrere Schädigungsmodelle nacheinander und/oder gleichzeitig zur wasserstoffinduzierten Schädigung bei.

Grundsätzlich hängt der dominierende Schädigungsmechanismus vom Werkstoff und dessen Mikrostruktur, der Wasserstoffkonzentration, der Temperatur und der Spannungsintensität bzw. dem Spannungsintensitätsfaktor und anderen Faktoren ab.

Tabelle 2: Überblick über die Bezeichnung der Schädigungsmodelle und der H-induzierten Schädigungsmechanismen<sup>11</sup>

Bezeichnung der Schädigungsmodelle		Reaktionsart	Schädigungsmechanismus
Dekohäsionstheorie	HEDE	metallphysikalisch	Reduzierung der Kohäsionskraft zwischen den Metallatomen im Metallgitter – lokal; Schwächung der Intermetallischen Bindung
Versetzungstheorie	HELP	metallphysikalisch	Erleichterung der Versetzungsbewegung; H erhöht die Plastizität
Adsorption-induced dislocation emission	AIDE	metallphysikalisch	erleichterte, adsorptionsgesteuerte Versetzungsnukleation an der Risspitze; H erhöht die Plastizität
Hydrogen enhanced strain induced vacancy theory	HESIV	metallphysikalisch	erleichterte absorptionsgesteuerte Versetzungsnukleation an der Risspitze
Adsorptionstheorie	–	metallphysikalisch	die Adsorption von H setzt die Oberflächenenergie herab
Drucktheorie	–	metallphysikalisch	innerer Druckaufbau durch Rekombination von atomarem H

<sup>9</sup> Vgl. Abbildung in Lynch, S. P.: Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, NACE International Corrosion Conference, 2007.

<sup>10</sup> IGF (Industrielle Gemeinschaftsforschung): Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. 18.596 BR, Berlin, 2017, S. 14; Mente, T.: Numerische Simulation der wasserstoffunterstützten Rissbildung in austenitisch-ferritischen Duplexstählen, BAM-Dissertationsreihe, Band 129, Berlin, 2015; Sobol, O.: Hydrogen assisted cracking and transport studied by ToF-SIMS and data fusion with HR-SEM, BAM-Dissertationsreihe, Band 160, Berlin, 2018.

<sup>11</sup> Schauer, G.: Auslegungsansatz für Stahlbauteile bei Ermüdungsbeanspruchung in Druckwasserstoffatmosphäre, Technisch-Wissenschaftlicher-Bericht, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, 2018, S. 20.



Hydridbildung	–	chemisch	Bildung spröder Metallhydride
Druckwasserstoffangriff bei $T > 200\text{ °C}$	–	chemisch	Entkohlung und Methanbildung

Die Schädigungsmodelle sind theoretische Erklärungen der Prozesse auf atomarer Ebene, während die Schädigungsmechanismen die praktischen Konsequenzen dieser Prozesse in realen Anwendungen beschreiben.

## 5 Schädigungsmechanismen

Der Wasserstoff, der zu einer möglichen Schädigung des Materials führen kann, kann aus unterschiedlichen Quellen stammen, welche an dieser Stelle kurz angesprochen werden sollen.

Bereits bei der Herstellung bzw. fertigungsbedingt kann im Stahlwerk, bei der Beizbehandlung oder in der Galvanik Wasserstoff in das Material gelangen. Der aus der Fertigung mitgebrachte Wasserstoff „schläft“ in den Bauteilen, die keine großen Spannungen aufweisen, für längere Zeit. Am Beispiel von Schrauben oder Federn startet die Wirkung des Wasserstoffs mit deren Montage (bei der Erzeugung von Zugspannungen) und der lokalen Anreicherung von Wasserstoff im Bereich der mehrachsigen Spannungszustände.

Eine weitere Quelle, aus der Wasserstoff in das Material gelangen kann, ist die Gasphase. So zerfällt beispielsweise Methan oder Propan, welches zum Aufkohlen und Einsatzhärten verwendet wird, bei Temperaturen oberhalb von  $400\text{ °C}$  vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff. Gelangt dieser Wasserstoff in das Material, kann es zu Flocken, Fischeugen und zu verzögerter Rissbildung kommen.

Der Einfluss des Wasserstoffs auf das Material wird auch maßgeblich dadurch beeinflusst, um welche Art von Stahl es sich handelt. Austenitischer Stahl mit seiner kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur (kfz,  $\gamma$ -Eisen) hat einen um mehrere Zehnerpotenzen kleineren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum ferritischen Stahl mit kubisch raumzentriertem Gitter (krz,  $\alpha$ -Eisen). Dagegen ist im austenitischen Gitter die Wasserstofflöslichkeit etwa um den Faktor 1000 höher als im ferritischen Eisen. Diese Unterschiede sind auf die Vielfalt und Größe der Oktaeder- sowie Tetraederlücken in den kristallinen Strukturen zurückzuführen – eine Eigenschaft, die den höheren Diffusionsgrad des  $\alpha$ -Eisens im Vergleich zum  $\gamma$ -Eisen erklärt. Die höhere Anzahl von Lücken im krz-Gitter und die niedrigere Packungsdichte ergeben die hohe Diffusionsgeschwindigkeit im  $\alpha$ -Eisen, während die höhere relative Größe der Oktaederlücken im kfz-Gitter, im Vergleich zum krz-Gitter, die höhere Löslichkeit im  $\gamma$ -Eisen bedingt.

Die Diffusion von Wasserstoff wird nicht allein durch die Gitterstruktur bestimmt, sondern auch von Legierungselementen beeinflusst. Kohlenstoff als interstitielles Legierungselement zeigt erhebliche Abweichungen im Vergleich zur Grundstruktur. Substitutionelle Legierungselemente wie Nickel, Mangan, Kobalt und Chrom reduzieren zusätzlich den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff im  $\alpha$ -Eisen. Die Abnahme der Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff wird durch dessen Wechselwirkung mit diesen Legierungselementen beeinflusst. Beispielsweise entspricht die Bindungsenergie resultierend aus den Spannungsfeldern um Fremdatome einem 3- bis 4-fachen des interstitiell im Gitter gelösten Wasserstoffatoms.<sup>12</sup>

### 5.1 Wasserstoffinduzierte Rissbildung (HIC)

Die wasserstoffinduzierte Rissbildung (HIC) ist ein Schadensmechanismus, der typischerweise in Raffinerien (an sauergas- oder erdölführenden Stahlrohren) und der chemischen Industrie vorkommt. Sie kann immer dann auftreten, wenn keine oder nur geringe äußere oder material-eigene Zugspannungen vorliegen.

<sup>12</sup> Kesten, M.: Wasserstoff und Korrosion, Verlag Irene Kuron, 1986; Loidl, M.: Entwicklung einer Prüfmethode zur Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle hinsichtlich des Risikos zur wasserstoffinduzierten Rissbildung, Dissertation, Universität Stuttgart, 2014; Riecke, E.; Johnen, B.; Grabke, H. J.: Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Eisen in Schwefelsäure – Teil I: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen, Werkstoffe und Korrosion, 36 (1985), S. 435–441.