



Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Dissertation

The background features a large, faint watermark of the University of Leoben seal. The seal is circular and contains a shield with four quadrants: top-left shows crossed hammers, top-right shows a stork, bottom-left shows a rampant lion, and bottom-right shows a staircase. The Latin motto 'ANIMA MATER LEOBENSIS' is inscribed around the shield.

Wasserstoffversprödung von Werkstoffen  
bei der Erzeugung erneuerbarer Energien

Dipl.-Ing. Anton Trautmann

November 2020



**EIDESSTÄTLICHE 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.

Leoben, am 17.11.2020

A handwritten signature in blue ink, reading 'Anton Trautmann'.

---

Unterschrift Verfasser  
Anton Trautmann

## Kurzfassung

Wasserstoff kann die mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen negativ beeinflussen und dadurch Bauteilschäden verursachen. Im Zuge der in dieser Arbeit präsentierten Forschung wurden die niedriglegierten Stähle L80, 42CrMo4 und P110, die chemisch beständigen Stähle Super 13Cr, Duplex 2205, Sanicro 28 und A975 sowie die Nickelbasislegierung L718 untersucht. Ziel war es herauszufinden, wie viel Wasserstoff von diesen Werkstoffen unter definierten Bedingungen aufgenommen wird und ob sich der vorliegende Wasserstoffgehalt auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Neben Auslagerungstests in Wasserstoffgas bei erhöhtem Druck wurden auch solche in schwefelwasserstoffgesättigter Lösung durchgeführt.

Keine der konstant belasteten und in Wasserstoffgas mit erhöhtem Druck ausgelagerten Proben versagte, obwohl bei den niedriglegierten Stählen gesteigerte Wasserstoffgehalte bis 0,59 ppm und bis 14,21 ppm bei den chemisch beständigen Stählen gemessen wurden. Die Auslagerung in der schwefelwasserstoffgesättigten Lösung hat zu einer – gegenüber jener in Wasserstoffgas – signifikant gesteigerten Wasserstoffaufnahme der Stähle L80, 42CrMo4, P110 und Super 13Cr geführt. Bis auf den erstgenannten brachen die konstant belasteten Proben unter diesen Bedingungen aufgrund von Wasserstoffversprödung. Da der L80 – trotz des deutlich gesteigerten Wasserstoffgehalts – nicht versagte und nach der Beladung in Wasserstoffgas bei Drücken von bis zu 150 bar eine weitaus geringere Wasserstoffaufnahme festgestellt wurde, ist dieser Werkstoff für den Einsatz bei der Erzeugung erneuerbarer Energien geeignet.

Für die, durch Anwesenheit eines Elektrolyten bei der Beladung in Wasserstoffgas, signifikant gesteigerte Wasserstoffaufnahme in den Duplex 2205 wird ein neuer Mechanismus vorgeschlagen.

## Abstract

Hydrogen deteriorates the mechanical properties of metallic materials leading to component damage. During the research presented in this thesis, the low-alloy steels L80, 42CrMo4 and P110, the corrosion resistant alloys Super 13Cr, Duplex 2205, Sanicro 28 and A975, and the nickel-based alloy L718 were examined. The aim was to find out, how much hydrogen is absorbed by these materials under defined conditions and whether the existing hydrogen content affects the mechanical properties. In addition to immersion tests in hydrogen gas at elevated pressure, tests in hydrogen sulfide-saturated solution were conducted.

None of the specimens under constant load immersed in hydrogen gas at elevated pressure failed, although increased hydrogen contents of up to 0.59 ppm were measured for the low-alloy steels and up to 14.21 ppm for the corrosion resistant alloys. The immersion in the hydrogen sulfide-saturated solution significantly increased the hydrogen absorption of the steels L80, 42CrMo4, P110 and Super 13Cr compared to that in hydrogen gas. Except for the former, the constantly loaded specimens cracked under these conditions due to hydrogen embrittlement. Since the L80 did not fail in spite of the significantly increased hydrogen content and a much lower hydrogen uptake was determined after charging in hydrogen gas at pressures of up to 150 bar, this material is suitable for application in the generation of renewable energies.

A new mechanism is proposed for the hydrogen uptake of Duplex 2205, which was significantly increased by the presence of an electrolyte during charging in hydrogen gas.

## Danksagung

*„Nullum enim officium referenda gratia magis necessarium est.“*

Marcus Tullius Cicero, De officiis 1, 47

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben. Zum einen wurde die ihr zugrundeliegende Forschung in Kooperation mit der RAG Austria AG im Zuge des Projekts ‚Underground Sun Conversion‘ (FFG Projekt Nr. 855231), zum anderen in Zusammenarbeit mit der voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG in Kapfenberg verwirklicht.

Bei meinem Doktorvater ao.Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori möchte ich mich für die ausgezeichnete Betreuung, die ständige Motivation zu noch größeren Leistungen und die zugleich entgegengebrachte Geduld bedanken. Im Laufe der letzten achteinhalb Jahre schenkte er mir sehr viel fachliche Expertise und zumindest das gleiche Maß an Lebenserfahrung.

Mein Dank gilt auch dem Leiter des Lehrstuhls, Univ.-Prof. Dr. Thomas Prohaska, sowie seinem Vorgänger em.o.Univ.-Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider, welche mir die – für das Erstellen dieser Arbeit erforderliche – hervorragende Infrastruktur zur Verfügung gestellt haben.

Ein herzlicher Dank gebührt meinen Projektpartnern Dr. Marianne Kapp und Dipl.-Ing. Andreas Keplinger von der voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG für die exzellente Zusammenarbeit sowie die Bereitstellung von Material für die Fertigung von Proben und Autoklaven.

Dipl.-Ing. Stephan Bauer und Hon.-Prof. Dr. Markus Oberndorfer von der RAG Austria AG sei an dieser Stelle besonders für die fachliche Beratung sowie die reibungslose Kooperation im Zuge des ‚Underground Sun Conversion‘-Projekts gedankt.

Auch an Dr. Jürgen Klarner und Christoph Dittmann von der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG in Kindberg richtet sich mein Dank. Mit der Bereitstellung von Material für die Probenfertigung und der Unterstützung bei den Sauergastests haben sie einen wertvollen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit geleistet. Cécile Millet vom Vallourec Research Center France danke ich ebenfalls für die Übersendung von Probenmaterial.

An dieser Stelle sei auch meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Korrosion sehr herzlich gedankt. Besonders ist hier Dipl.-Ing. Wolfgang Siegl zu erwähnen, der sowohl im fachlichen Austausch, aber auch auf diversen Tagungen stets eine Bereicherung war. Zudem werden mir die geselligen, zeitweise höchst wissenschaftlichen Symposien unter der Leitung des Präsidenten Hubert Falk in bester Erinnerung bleiben. Meinen beiden ehemaligen studentischen Mitarbeitern Dipl.-Ing. Mathias Truschner und Josefine Pfeiffer gilt ebenso ein spezieller Dank.

Meiner gesamten, großen Familie danke ich für die entgegengebrachte Unterstützung. Vor allem bei meinen Eltern, Ing. Anton und Johanna Trautmann, möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken. Sie haben mir – obwohl sie dafür auf vieles verzichten mussten – das Studium ermöglicht, welches die unentbehrliche Basis meiner Forschung bildete.

Meiner Lebensgefährtin, Lisa-Maria Feldhammer, gilt ein tief empfundener Dank. Sie steht mir seit Anbeginn meines Studiums zur Seite und hat mich, auch in schwierigen Zeiten, stets bedingungslos sowie selbstaufopfernd unterstützt. Ihr widme ich diese Arbeit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Menschen, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg eine ausgedehntere, oder auch knappere Wegstrecke hindurch begleitet haben und an dieser Stelle nicht namentlich genannt sind.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>II</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Wasserstoffversprödung.....</b>	<b>3</b>
2.1 Wasserstoffaufnahme .....	5
2.1.1 Wasserstoffaufnahme in gasförmigen Medien .....	5
2.1.2 Wasserstoffaufnahme in wässrigen Medien .....	15
2.1.3 Einfluss von Elektrodengiften auf die Wasserstoffaufnahme .....	19
2.1.4 Einfluss von Mikroorganismen auf die Wasserstoffaufnahme.....	22
2.1.5 Weitere Einflüsse auf die Wasserstoffaufnahme .....	30
2.1.6 Wasserstofffallen und Diffusion .....	34
2.2 Schädigungsmechanismen .....	37
2.2.1 HEDE .....	37
2.2.2 HELP .....	38
2.2.3 AIDE .....	40
2.2.4 Zusammenspiel der Schädigungsmechanismen .....	42
2.3 Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung.....	43
2.3.1 Einfluss des Gefüges auf die Wasserstoffversprödung.....	43

2.3.2	Einfluss der Festigkeit auf die Wasserstoffversprödung .....	59
2.3.3	Weitere Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung .....	61
2.4	Versprödung bei hohen Wasserstoffdrücken .....	68
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen .....</b>	<b>80</b>
3.1	Werkstoffe.....	80
3.1.1	Chemische Analyse .....	81
3.1.2	Mechanische Eigenschaften .....	83
3.1.3	Gefüge .....	84
3.2	Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung .....	88
3.2.1	Versuche unter konstanter Last bei 1 bar .....	88
3.2.2	Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck .....	92
3.2.3	Auslagerungstests bei 1 bar.....	99
3.2.4	Auslagerungstests bei erhöhtem Druck.....	100
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>103</b>
4.1	Versuche unter konstanter Last bei 1 bar .....	103
4.2	Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck.....	112
4.3	Auslagerungstests bei 1 bar .....	113
4.4	Auslagerungstests bei erhöhtem Druck .....	114
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>139</b>
5.1	Einfluss des Prüfdrucks.....	139
5.2	Einfluss der Temperatur .....	141
5.3	Werkstoffeinfluss .....	142
5.3.1	Festigkeit .....	142
5.3.2	Gefüge .....	144
5.4	Einfluss von wässrigen Medien .....	145
5.4.1	Duplexstahl 2205 .....	145
5.4.2	Einfluss von Elektrodengiften .....	147
5.5	Einfluss der Zeit .....	148
5.6	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit .....	148
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>149</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>151</b>



# 1 Einleitung

Kohlenstoff und seine Verbindungen sind heute die wichtigsten Energieträger. Die klimaschädliche Wirkung des Kohlendioxids, das bei Energieerzeugung, Transport und industriellen Prozessen frei wird, zwingt zum Umdenken. Schrittweise müssen Prozesse, die derzeit kohlenstoffbasiert ablaufen, auf den Betrieb mit Wasserstoff umgestellt werden. Da Wasserstoff oftmals am effizientesten mit Strom aus Sonnenenergie, Windenergie oder Wasserkraft an Orten erzeugt wird, welche weit von den Verbrauchern entfernt liegen, muss dieser auch gespeichert und transportiert werden. Eine mögliche Lösung dafür ist die Methanisierung. Dabei reagieren Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) zu Methan ( $CH_4$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) [1]:



Das dabei erzeugte Erdgas kann in der bestehenden Infrastruktur gespeichert und transportiert werden. Der von *Sabatier und Senderens* [2] entdeckte Prozess erfordert teure Katalysatoren, läuft bei hohen Drücken sowie Temperaturen ab und ist daher nicht besonders effizient [3]. Alternativ kann die Methanisierung auch von anaeroben Mikroorganismen – sogenannten Methanbildnern – durchgeführt werden [3,4]. Diese Archaeen („Urbakterien“) kommen unter anderem in Erdgaslagerstätten vor, in denen sie schon vor Millionen Jahren Biomasse in Methan umgewandelt haben. Die mikrobiologische Methanisierung von Wasserstoff innerhalb einer erschöpften Erdgaslagerstätte wird im Projekt ‚Underground Sun Conversion‘ untersucht, in dessen Rahmen auch die vorliegende Arbeit zu einem Teil entstanden ist.

Der für die Methanisierung benötigte Wasserstoff kann sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen auswirken und dadurch Bauteilschäden verursachen. Diese Tatsache wurde erstmals 1875 von *Johnson* publiziert [5]. Damit die sogenannte

Wasserstoffversprödung auftreten kann, muss Wasserstoff in atomarer Form in das Material gelangen [6]. Es ist daher wesentlich zu wissen, ob und wieviel Wasserstoff vom jeweiligen Werkstoff unter den herrschenden Bedingungen aufgenommen wird sowie in welchem Bereich der kritische Wasserstoffgehalt für diesen liegt.

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Thematik stetig gestiegen. Trotz der intensiven Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Wasserstoffversprödung gibt es noch immer viele offene Fragen. Ziel dieser Dissertation war es zu klären, wie viel Wasserstoff von verschiedenen Legierungen – insbesondere unter Bedingungen mit erhöhtem Druck – aufgenommen wird und ob sich der dabei vorliegende Wasserstoffgehalt auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe auswirkt.

Der aktuelle Stand der Forschung zum Thema Wasserstoffversprödung ist im folgenden Kapitel in Form einer Literaturlauswertung abgebildet. Um verschiedene Materialien auf ihre Anfälligkeit gegenüber einer Schädigung durch Wasserstoff zu untersuchen, wurde eine eigene Testmethode entwickelt und ein Prüfstand aufgebaut. Diese ‚Hydrogen Embrittlement Autoclave Testbench‘ (H.E.A.T.) genannte Anlage ermöglicht Versuche mit mehr als 100 bar Druck in speziellen Autoklaven aus Alloy 625. Versuchsaufbau sowie -durchführung werden im dritten Kapitel dieser Arbeit erläutert, gefolgt von den Ergebnissen der Tests und der dazugehörigen Diskussion.

## 2 Wasserstoffversprödung

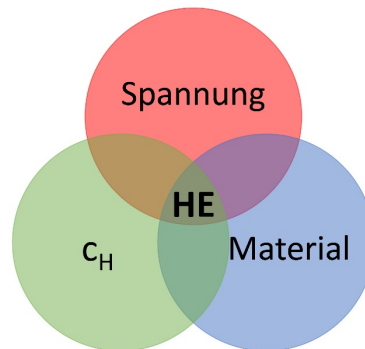
Die schädigende Wirkung von Wasserstoff auf Metalle und Legierungen äußert sich in unterschiedlichen Phänomenen [6–9]:

- Wasserstoffversprödung („hydrogen embrittlement“; HE),
- Beizblasen („hydrogen-induced blistering“),
- Wasserstoffflocken bzw. Fischaugen („cracking from precipitation of internal hydrogen“; „flakes“; „fisheyes“),
- Hochtemperatur-Wasserstoffangriff („high temperature hydrogen attack“; HTHA) und
- Hydridbildung („cracking from hydride formation“).

Bei den vier letztgenannten Schädigungsarten ist jeweils eine Phasenumwandlung involviert und der Prozess ist relativ einfach zu verstehen sowie gut zu kontrollieren. Verständnis für den Schädigungsprozess der Wasserstoffversprödung zu erlangen ist hingegen deutlich anspruchsvoller und sie zu vermeiden hat sich als schwierig erwiesen [7].

Wasserstoffversprödung bezeichnet die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen aufgrund von Wasserstoff. Sie kann die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Brucheinschnürung, die Dauerfestigkeit und die Bruchzähigkeit betreffen. Wasserstoffversprödung führt unter gewissen Umständen zu einem Versagen bei einer Belastung unterhalb der Streckgrenze oder der Zugfestigkeit. Selbst ohne externe Belastung und nur aufgrund von Eigenspannungen kann sie ein Bauteil versagen lassen [10].

Für eine Rissinitiierung müssen drei Faktoren zusammenspielen: das Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration  $c_H$ , ein bestimmtes Spannungsniveau und ein auf Wasserstoffversprödung anfälliges Material [11]. Dieses Zusammenwirken ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Voraussetzungen für das Auftreten von Wasserstoffversprödung (HE) [11–13]

Wasserstoffversprödung kann – in unterschiedlichem Ausmaß – alle Strukturlegierungen betreffen. Während Aluminium- sowie Kupferlegierungen von Wasserstoff relativ unberührt bleiben und austenitische, chemisch beständige Stähle etwas betroffen sind, können ferritische Stähle und Nickelbasis-Superlegierungen stark verspröden [14]. *McIntyre R. Louthan* beschreibt den Ablauf des Versagens eines Bauteils durch Wasserstoffversprödung und die damit einhergehende verzögerte Rissbildung auf folgende Art und Weise [7]:

- Wasserstoff kommt bei der Herstellung und/oder im Einsatz in das Bauteil.
- Der absorbierte Wasserstoff ist zu groß, um spannungsfrei in das Gitter zu passen und wandert deshalb zu Orten, an denen das Gitter aufgeweitet ist (Fehlstellen).
- Der Wasserstoff befindet sich nun an verschiedenen Fehlstellen und ist damit makroskopisch zufällig verteilt. Die lokalen Ansammlungen verursachen noch keine Brüche.
- Die Belastungen beim Einsatz des Bauteils führen zu Spannungskonzentrationen und damit Gitteraufweitungen, zu denen der Wasserstoff nun wandert. Wenn eine kritische Wasserstoffkonzentration erreicht ist, wird ein Riss initiiert und dieser breitet sich im Bereich mit einem hohen Wasserstoffgehalt aus.
- Die Rissbildung und/oder das Risswachstum baut Spannungen und damit Gitteraufweitungen ab. Die Zone mit hoher Spannung wird dadurch in angrenzende Bereiche des Materials verlegt.

- Der Wasserstoff wandert erneut zur neuen Zone mit aufgeweitetem Gitter und der Rissbildungs- bzw. Wachstumsprozess wiederholt sich. Dieser Zyklus kommt zum Erliegen, wenn entweder eine kritische Rissgröße erreicht ist und das Bauteil versagt oder aber die Belastung abnimmt und keine kritische Wasserstoffkonzentration in der Zone mit Gitteraufweitung mehr erreicht werden kann.

In der Literatur wird gelegentlich in interne („internal hydrogen embrittlement“; IHE) und umgebungsbedingte Wasserstoffversprödung („environmental hydrogen embrittlement“ bzw. „hydrogen environment embrittlement“; EHE bzw. HEE) eingeteilt. Diese beiden Arten sind, aufgrund der Wechselwirkungen von Versetzungen mit Wasserstoff, in Mechanismus und Erscheinungsbild oftmals nicht zu unterscheiden. IHE und HEE sollten daher vielmehr als verschiedene Wege angesehen werden, auf denen Wasserstoff zu den Spannungskonzentrationen gelangt. Wenn beide Möglichkeiten zugleich aktiv sind, ist die Anfälligkeit eines Metalls auf Wasserstoffversprödung maximiert [7,10].

Damit eine kritische Konzentration an Wasserstoff erreicht werden kann, muss dieser zuerst vom Material aus der Umgebung aufgenommen werden. Die Abläufe der Absorption und die verschiedenen Einflussfaktoren darauf werden in Abschnitt 2.1 erläutert. Abschnitt 2.2 behandelt die Schädigungsmechanismen durch Wasserstoff und in Abschnitt 2.3 werden Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung diskutiert, welche zu einem großen Teil durch das Material vorgegeben sind. Der theoretische Teil der Arbeit schließt mit Abschnitt 2.4, in dem kritische Wasserstoffkonzentrationen und Beispiele aus der Literatur angeführt sind.

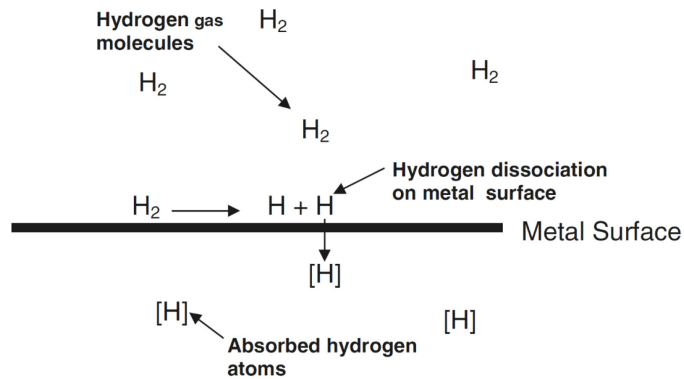
## **2.1 Wasserstoffaufnahme**

Die Wasserstoffaufnahme aus der Umgebung kann sowohl in gasförmigen als auch in wässrigen Medien erfolgen [6]. Aufgenommene Wasserstoffgehalte werden nachfolgend in ppm angegeben. Diese Abkürzung steht für „parts per million“ bezogen auf das Gewicht (wt.ppm) und gibt an, wieviel µg Wasserstoff 1 g eines Materials enthält. 1 wt.ppm entspricht dabei 55,85 at.ppm (Atom-ppm) [15].

### **2.1.1 Wasserstoffaufnahme in gasförmigen Medien**

Wasserstoff ( $H$ ) ist das leichteste Element und kommt in seiner Reinform als zweiatomiges Gas ( $H_2$ ) vor. Das Gasmolekül ist zu groß, um in festen Metallen interstitiell zu diffundieren oder die Grenze zwischen Gas und Metall zu überwinden [16]. Damit Wasserstoff vom Werkstoff aufgenommen werden kann, muss dieser in atomarer Form vorliegen [10]. Die Aufnahme von atomarem Wasserstoff

aus Wasserstoffgas ist in drei Schritte unterteilt: Physisorption, Chemisorption und Absorption [10,17]. Der Ablauf ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Wasserstoffaufnahme in ein Metall, das gasförmigem Wasserstoff ausgesetzt ist [7]

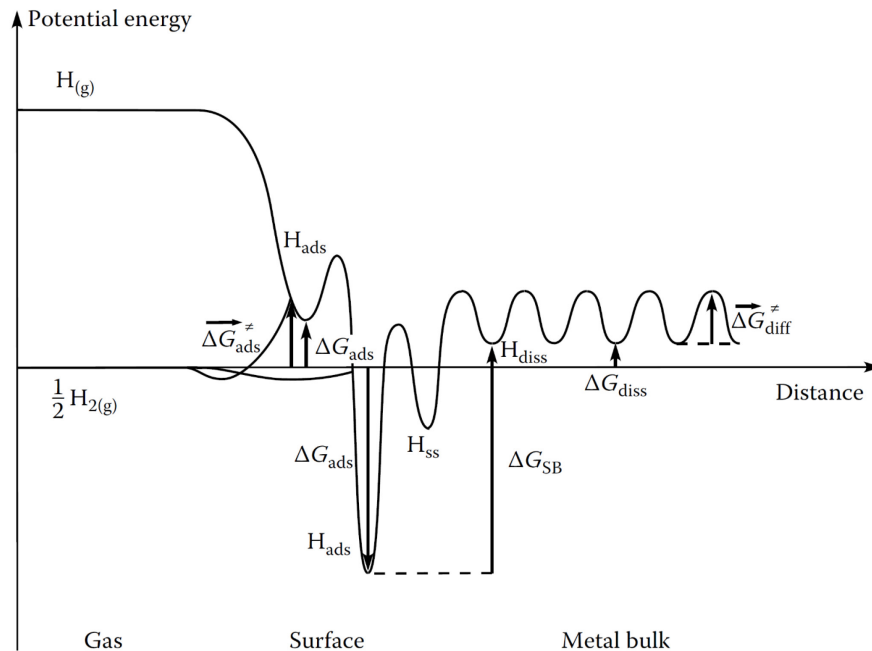
Die Physisorption – auch als physikalische Adsorption bekannt – ist ein Ergebnis der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Metall (Adsorbens) und  $H_2$  (Adsorbat). Der Prozess ist reversibel und geht mit einer kleinen Enthalpieänderung einher. Dabei wird  $H_2$  an der Metalloberfläche adsorbiert [10,17].

Das Wasserstoffmolekül wird entweder direkt dissoziiert oder unterliegt einer, der Physisorption folgenden, Oberflächendiffusion mit anschließender Dissoziation [18,19]. Diese Aufspaltung ist eine chemische Reaktion und Teil der Chemisorption. Die Reaktion läuft ab, wenn es energetisch günstiger ist,  $H_2$  – das aufgrund der Van-der-Waals-Kräfte nach wie vor von der Metalloberfläche angezogen wird – in zwei einzelne Atome aufzuspalten, welche nun noch näher an der Oberfläche verweilen können [16]. Die Reaktionsgleichung der Dissoziation (bzw. Rekombination) ist als Tafel-Reaktion bekannt [6,20,21]:



$M$  bezeichnet dabei ein Atom der Metalloberfläche und  $H_{ad}$  ein Wasserstoffatom, das an dieser adsorbiert ist. Die Chemisorption läuft normalerweise langsam ab, ist schwach reversibel oder irreversibel und benötigt Aktivierungsenergie [10,17]. Sie ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserstoffaufnahme in  $H_2$  [22].  $H_{ad}$  wird durch eine polarisierte kovalente Bindung mit dem Metall an dessen Oberfläche gehalten [10]. Bei ausreichend großer thermischer Energie sind die Schwingungsamplituden der Atome so weit erhöht, dass einzelne Wasserstoffatome die Metalloberfläche erreichen und in diese eindringen können [16]. Die Aufnahme in das Metall wird als Absorption bezeichnet. Ob der Wasserstoff in Form des neutralen Atoms ( $H$ ) oder als Ion ( $H^+/H^-$ ) absorbiert wird, ist noch nicht abschließend geklärt [10,23]. In dieser Arbeit wird vom ungeladenen

Zustand ausgegangen. Abbildung 2.3 zeigt die Energieniveaus von Wasserstoffatomen in den verschiedenen Stadien der Aufnahme.



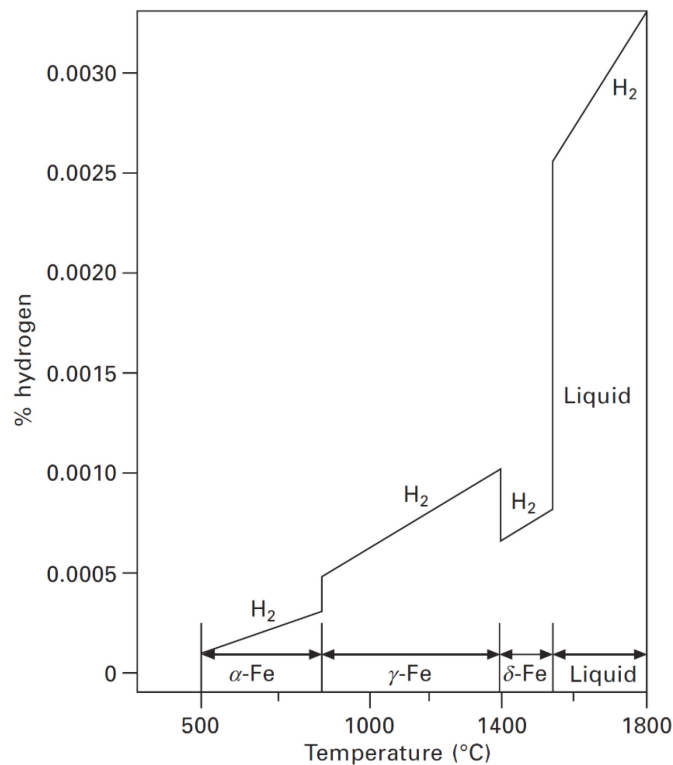
**Abbildung 2.3:** Schematisches Diagramm der potentiellen Energie von Wasserstoffatomen an der Grenzfläche Gas/Metall in Abhängigkeit vom Abstand zur Metalloberfläche und bezogen auf die potentielle Energie von  $\frac{1}{2} H_{2(g)}$  [19]

Im Diagramm sind die energetischen Zustände von schwach gebundenen, physisorbierten ( $H_{ads}$  oben), vergleichsweise stark gebundenen, chemisorbierten ( $H_{ads}$  unten), direkt unter der Oberfläche gebundenen ( $H_{ss}$ ) und im Material gelösten ( $H_{diss}$ ) Wasserstoffatomen dargestellt. Diese Ansicht berücksichtigt nicht das Vorhandensein einer Oxidschicht, wie sie z.B. auf chemisch beständigen Stählen zu finden ist. Diese führt zu einem zusätzlichen Schritt im Absorptionsprozess [18].

Die Wasserstofflöslichkeit  $S$  eines Metalls lässt sich mithilfe des Sieverts'schen Gesetzes berechnen [24]:

$$S = S_0 \cdot \sqrt{p} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T}} \quad (3)$$

wobei  $S_0$  die Löslichkeitskonstante,  $p$  der Wasserstoffpartialdruck,  $\Delta H$  die Lösungsenthalpie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Die Gleichung beschreibt die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit, wie sie erstmals von *Sieverts und Krumbhaar* beschrieben wurde [25]. Die Wasserstofflöslichkeit von reinem Eisen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

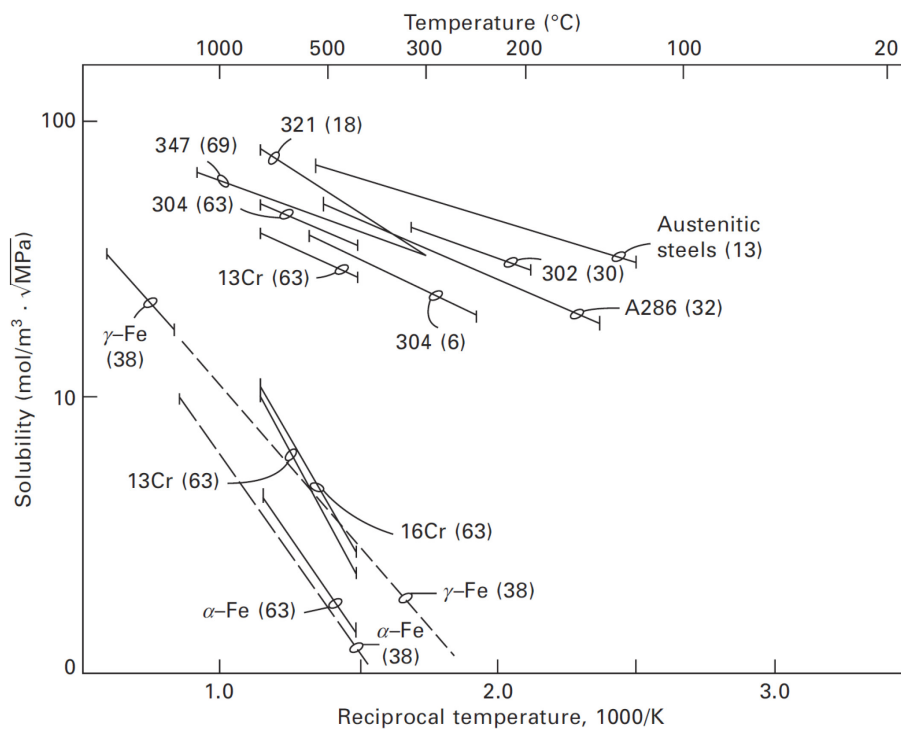


**Abbildung 2.4:** Wasserstofflöslichkeit von Reineisen in Abhängigkeit von der Temperatur. Wasserstoffgehalt in wt.%, wobei 0,001 wt.% 10 ppm entsprechen [26]

Die mit Abstand höchste Wasserstofflöslichkeit besitzt Eisen im flüssigen Zustand. Im festen Zustand weist  $\gamma$ -Fe (Austenit) eine höhere Löslichkeit auf als  $\alpha$ -Fe (Ferrit/Bainit/Martensit). Die Wasserstofflöslichkeit eines bestimmten Materials ist eine Funktion seiner Mikrostruktur und seiner chemischen Zusammensetzung [26]. Durch die höhere Löslichkeit in  $\gamma$ -Fe stabilisiert Wasserstoff den Austenit, was sich in einer abnehmenden Neigung zur Martensitumwandlung zeigt [27,28]. Bei Raumtemperatur ist die Wasserstofflöslichkeit in festem Reineisen sehr gering [29]. In Abbildung 2.5 ist die Wasserstofflöslichkeit verschiedener chemisch beständiger Stähle dargestellt.

Das Diagramm verdeutlicht, dass die Löslichkeit eines Stahls stets deutlich über jener des reinen Eisens mit dem jeweiligen Gitter ( $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Fe) liegt. In der Praxis weicht die tatsächlich aufgenommene Wasserstoffmenge also von der mit theoretischen Formeln berechenbaren Löslichkeit ab, da reale Werkstoffe verschiedene Fehler aufweisen. Diese Fehlstellen können als sogenannte Fallen den Wasserstoff stärker binden als es an den Zwischengitterplätzen des perfekten Gitters der Fall ist und mehr Wasserstoff aufnehmen [26]. In Abschnitt 2.1.6 werden die Wasserstofffallen näher erläutert.





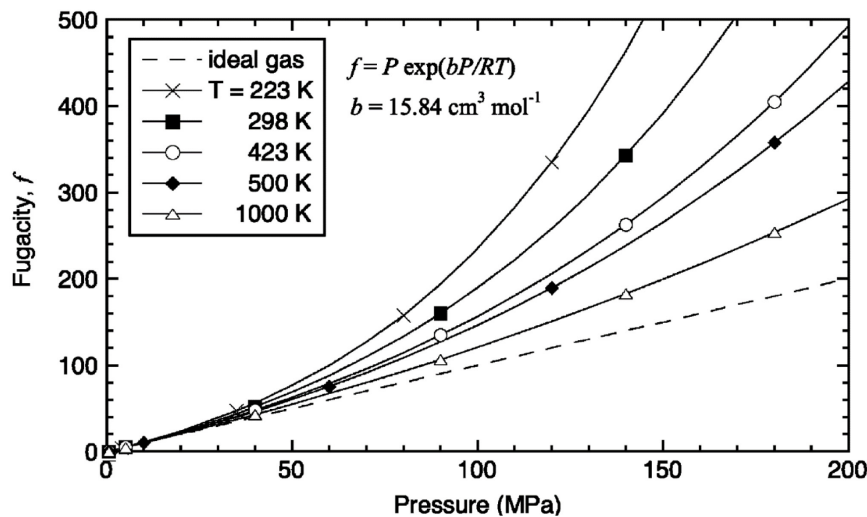
**Abbildung 2.5:** Wasserstofflöslichkeit chemisch beständiger Stähle. ‚Solubility‘ bezeichnet die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation in  $\text{mol m}^{-3} \text{MPa}^{-1/2}$ . Bei Multiplikation einer ‚Solubility‘ von  $10 \text{ mol m}^{-3} \text{MPa}^{-1/2}$  mit der Wurzel aus einem Wasserstoffpartialdruck von  $10 \text{ MPa}$  (entspricht  $100 \text{ bar}$ ) ergibt sich beispielsweise ein Wasserstoffgehalt von  $31,6 \text{ mol m}^{-3}$  (entspricht  $4,1 \text{ ppm}$ ) [18]

Bei Betrachtung des Sieverts’schen Gesetzes (3) ist ersichtlich, dass eine Verzehnfachung des Wasserstoffdrucks nur eine ungefähr dreimal so hohe Wasserstofflöslichkeit bewirkt. Rawls *et al.* [24] geben für die Berechnung der Löslichkeit von  $H$  in  $\alpha\text{-Fe}$  mittels des Sieverts’schen Gesetzes (3) folgende Werte an:

- $S_0 = 2,98 \text{ cm}^3_{H_2,STP} \text{ cm}^{-3}_{Fe} \text{ atm}^{-1/2} \cong 2,68 \times 10^{-4} \text{ g}_H \text{ cm}^{-3}_{Fe} \text{ atm}^{-1/2}$
- $\Delta H = 6840 \text{ cal mol}^{-1} \cong 28638 \text{ J mol}^{-1}$
- $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cong 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Berechnungen mithilfe der angeführten Werte ergeben für eine Erhöhung der Temperatur von  $25 \text{ °C}$  auf  $250 \text{ °C}$  eine 143-fache Steigerung der Löslichkeit. Um  $1 \text{ ppm}$  Wasserstoff in  $\alpha\text{-Fe}$  zu lösen ( $7,87 \times 10^{-6} \text{ g}_H \text{ cm}^{-3}_{Fe}$ ), würde bei  $250 \text{ °C}$  Wasserstoffgas mit einem Druck von ca.  $450 \text{ bar}$  benötigt werden. Bei  $25 \text{ °C}$  bedarf es für dieselbe Menge eines Drucks von ca.  $9,4 \text{ Millionen bar}$ . Ein Temperaturanstieg erhöht die Wasserstoffaufnahme in der Praxis also viel stärker als eine Drucksteigerung.

Bei Wasserstoffdrücken über 250 bar und Temperaturen über Raumtemperatur wird im Sieverts'schen Gesetz (3) der Druck  $p$  durch die Fugazität  $f$  ersetzt [26]. Diese berücksichtigt die Abweichungen vom idealen Verhalten, welche sich – speziell bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen – beispielsweise aus dem endlichen Gasvolumen sowie elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen ergeben und wird oftmals als Aktivität des realen Gases bezeichnet [30]. Abbildung 2.6 zeigt die Beziehung zwischen Druck und Fugazität in Abhängigkeit von der Temperatur.



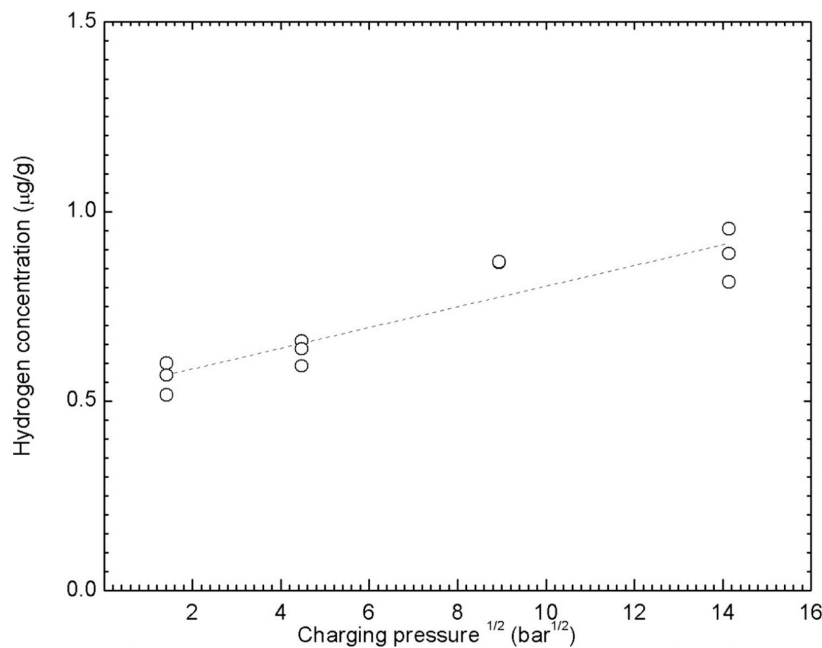
**Abbildung 2.6:** Fugazität als Funktion des Drucks für verschiedene Temperaturen [30]

Die in der Abbildung angeführte Gleichung ist als Abel-Noble-Zustandsgleichung bekannt. Sie wurde mittlerweile von *Sezgin et al.* [31] mithilfe aktueller Daten verfeinert.

Gemessene Wasserstoffgehalte nach einer Beladung in  $H_2$  mit hohem Druck wurden bisher eher selten veröffentlicht. Im Folgenden sind einige Werte angeführt.

*Wada et al.* [32] haben Kesselbleche aus 2,25Cr-1Mo in 120 bar  $H_2$  bei 420 °C beladen und anschließend einen Wasserstoffgehalt von 2,8 ppm gemessen. Leider wurde die Mikrostruktur der Proben nicht untersucht, mit hoher Wahrscheinlichkeit hat es sich jedoch um ein ferritisch-perlitisches oder ferritisch-bainitisches Gefüge gehandelt. Der Pipelinestahl API 5L [33] X70 – der eine sehr ähnliche Mikrostruktur besitzen dürfte – hat in 100 bar  $H_2$  bei Raumtemperatur lediglich ca. 0,01 ppm Wasserstoff absorbiert [34].

*Venezuela et al.* [35] haben Beladungsversuche am martensitischen Vergütungsstahl 3,5NiCrMoV mit bis zu 200 bar  $H_2$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

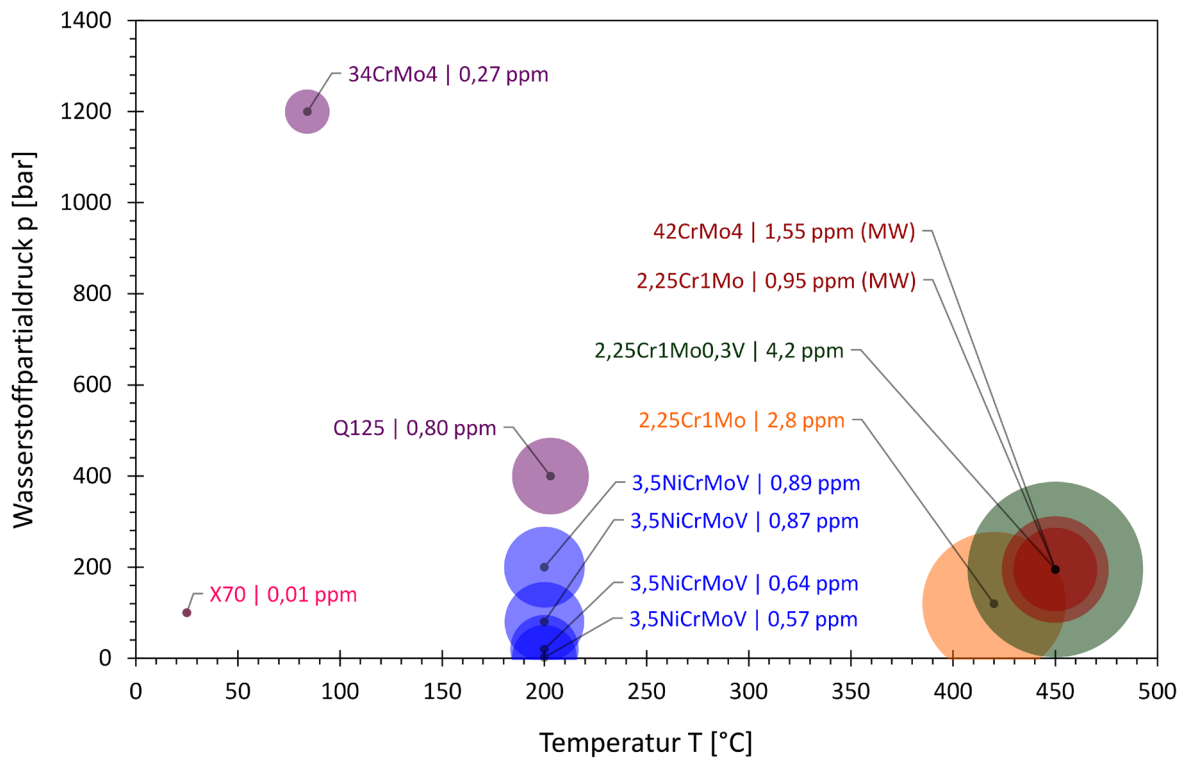


**Abbildung 2.7:** Gesamtwasserstoffgehalt von 3,5NiCrMoV nach Beladung in Wasserstoffgas mit verschiedenen Drücken bei 200 °C für 2 h mit anschließender Ofenabkühlung für 22 h [35]

Wasserstoffdrücke von 2 bar, 20 bar, 80 bar und 200 bar haben Wasserstoffgehalte von 0,57 ppm, 0,64 ppm, 0,87 ppm und 0,89 ppm ergeben. Der lineare Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration und der Wurzel aus dem Druck, wie er im Sieverts'schen Gesetz (3) abgebildet ist, lässt sich gut erkennen.

*Álvarez et al.* [36] haben den martensitischen Stahl 2,25Cr1Mo0,3V für 21 h in 195 bar  $H_2$  ausgelagert. Zur Entnahme der Probe wurde der Reaktor bei gleichbleibendem Wasserstoffdruck innerhalb 1 h auf 80 °C abgekühlt und anschließend ein Wasserstoffgehalt von 4,2 ppm gemessen. *Peral et al.* [37] haben Versuche unter denselben Bedingungen mit den martensitischen Stählen 42CrMo4 und 2,25Cr1Mo durchgeführt. Je nach Anlasstemperatur haben sie Wasserstoffgehalte von 1,2 ppm bis 1,9 ppm im 42CrMo4 und 0,6 ppm bis 1,3 ppm im 2,25Cr1Mo gemessen.

*Nagao et al.* [38] haben Beladungsversuche an den martensitischen Stählen 34CrMo4 und API 5CT [39] Q125 in bis zu 1200 bar  $H_2$  durchgeführt. 400 bar  $H_2$  und 200 °C haben beim Q125 einen Wasserstoffgehalt von 0,8 ppm bewirkt, der 34CrMo4 wies nach der Beladung in 1200 bar  $H_2$  bei 84 °C einen Gesamtwasserstoffgehalt von 0,27 ppm auf. In Abbildung 2.8 sind alle genannten Werte für die Wasserstoffgehalte von Kohlenstoffstählen gesammelt dargestellt.

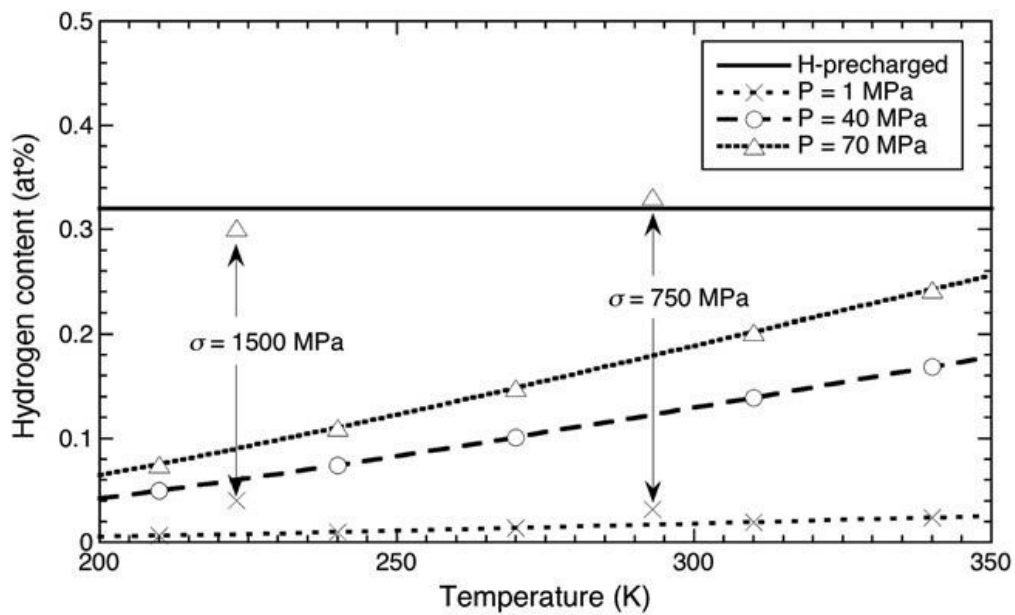


**Abbildung 2.8:** Wasserstoffgehalte verschiedener Kohlenstoffstähle in Abhängigkeit von Wasserstoffpartialdruck und Temperatur. Werte aus [32], [34], [35], [36], [37] und [38]

In diesem Diagramm wird erneut deutlich, dass sich eine Temperaturerhöhung viel stärker auf den Wasserstoffgehalt auswirkt als eine Druckerhöhung.

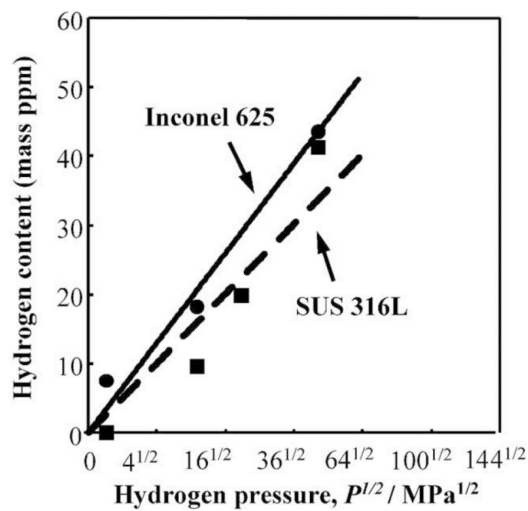
Bei chemisch beständigen Stählen mit austenitischem Gefüge kommt es in  $H_2$  zu signifikant höheren Wasserstoffgehalten als dies bei Kohlenstoffstählen der Fall ist. Nach 95 h Beladung in 100 bar  $H_2$  bei 110 °C hatten Proben aus austenitischem Edelstahl 310S mit einer Stärke von ca. 0,8 mm laut *Mine et al.* [40] die Wasserstoffsättigung erreicht und wiesen einen Wasserstoffgehalt von 33 ppm auf.

*San Marchi et al.* [41] haben 17 verschiedene Edelstähle der 300er Serie (304, 304L, 316, 316L, 316Ti) 624 h lang bei 300 °C in 345 bar Wasserstoffgas beladen und einen mittleren Wasserstoffgehalt von 58 ppm bestimmt. Dieser Wert entspricht der horizontalen Linie in Abbildung 2.9 („H-precharged“). Die Autoren haben außerdem Berechnungen für weitere Kombinationen aus Druck und Temperatur durchgeführt. Deren Ergebnisse sind ebenfalls im Diagramm dargestellt. Die beiden Pfeile zeigen den Einfluss einer Spannung auf die Wasserstoffaufnahme. Dieser Einfluss wird in Abschnitt 2.1.5 diskutiert.



**Abbildung 2.9:** Mittlerer Wasserstoffgehalt von Edelstählen der 300er Serie nach 624 h Beladung in 345 bar H<sub>2</sub> bei 300 °C (H-precharged) sowie Berechnung für verschiedene Kombinationen aus Druck und Temperatur. 1 MPa entspricht 10 bar; 0,1 at.% entspricht ca. 18 ppm [41]

Takai *et al.* [42] haben Proben aus austenitischem Edelstahl 316L und der Nickelbasis-Superlegierung Inconel 625 für 500 h bei 90 °C in Wasserstoffgas mit verschiedenen Drücken beladen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.10 dargestellt.



**Abbildung 2.10:** Wasserstoffgehalt von 316L und Inconel 625 nach 500 h Beladung bei 90 °C in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck [42]

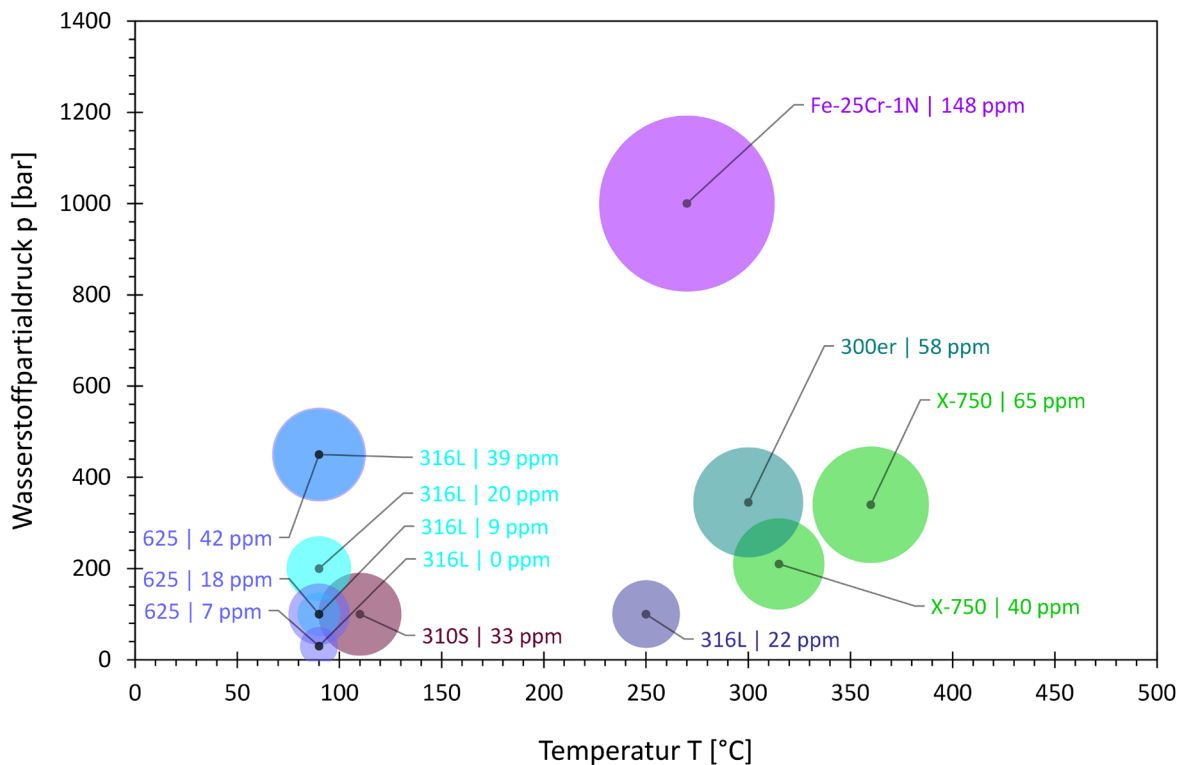
Wasserstoffpartialdrücke von 30 bar, 100 bar, 200 bar und 450 bar führten beim 316L zu Wasserstoffgehalten von ca. 0 ppm, 9 ppm, 20 ppm und 39 ppm. Inconel 625 scheint bei gleichem Druck tendenziell mehr Wasserstoff zu absorbieren als 316L. Die Autoren haben 7 ppm, 18 ppm und 42 ppm nach Beladung in 30 bar, 100 bar und 450 bar  $H_2$  gemessen.

*Matsuo et al.* [43] haben Beladungsversuche an kaltverformten Proben (Vordehnung 0,60) aus chemisch beständigem Stahl (316L) mit 100 bar  $H_2$  bei 250 °C durchgeführt. Nach 192 h Auslagerung haben sie einen Gesamtwasserstoffgehalt von 22 ppm gemessen.

*Koyama et al.* [44] haben einen Ni-freien austenitischen Edelstahl (Fe-25Cr-1N) 200 h lang in 1000 bar  $H_2$  bei 270 °C beladen. Die anschließende Messung hat einen Wasserstoffgehalt von 148 ppm ergeben.

Die Nickelbasislegierung X-750 wurde von *Symons* [45] drei Wochen lang bei 360 °C in 340 bar  $H_2$  ausgelagert, was in einem Wasserstoffgehalt von 65 ppm resultierte. Vier Wochen Beladung bei 315 °C in 210 bar  $H_2$  ergaben einen Gehalt von 40 ppm.

In Abbildung 2.11 sind alle genannten Werte für die Wasserstoffgehalte von chemisch beständigen, austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen gesammelt dargestellt. Auch in diesem Diagramm lassen sich die im Sieverts'schen Gesetz (3) formulierten Zusammenhänge nachvollziehen.



**Abbildung 2.11:** Wasserstoffgehalte verschiedener austenitischer, chemisch beständiger Stähle und Nickelbasislegierungen in Abhängigkeit von Wasserstoffpartialdruck und Temperatur. Werte aus ● [40], ● [41], ● [42], ● [43], ● [44] und ● [45]

Aufgrund des markanten Löslichkeitsunterschieds zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Fe bilden chemisch beständige Duplexstähle einen Sonderfall. Die Wasserstofflöslichkeit dieser Materialien wird vom Austenit-Anteil bestimmt [18].

### 2.1.2 Wasserstoffaufnahme in wässrigen Medien

Während herkömmlicher Kohlenstoffstahl in 1 bar  $H_2$  bei Raumtemperatur weit weniger als 1 ppm Wasserstoff absorbiert, kann der Korrosionsangriff durch Säuren, Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) oder schlichtweg Feuchtigkeit zu einer Wasserstoffaufnahme von mehreren ppm führen [7]. Wenn Metalle im Zuge des Korrosionsprozesses in Lösung gehen, geben sie Elektronen ( $e^-$ ) bei der Oxidation ab. Die anodische Teilreaktion dieser elektrolytischen Korrosion von Eisen ( $Fe$ ) lautet [46]:

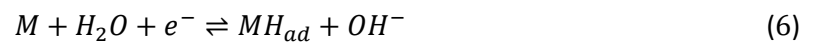


Bei einer Redoxreaktion muss zugleich an der Kathode auch eine Reduktion stattfinden, welche die freiwerdenden Elektronen verbraucht. Im Zusammenhang mit Wasserstoffaufnahme und -versprödung übernehmen dies die Teilreaktionen der sogenannten

Wasserstoffentwicklungsreaktion („hydrogen evolution reaction“; HER). Die erste Reaktion der HER ist die Volmer-Reaktion. Im sauren Medium lautet die als elektrochemische Wasserstoffadsorption („electrochemical hydrogen adsorption“) bekannte Reaktion folgendermaßen [21,47]:



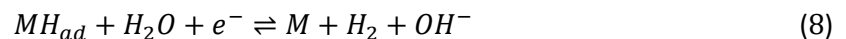
Sie wird auch als Protonenentladung („proton discharge“) bezeichnet [10]. Um die Volmer-Reaktion in Medien mit wenig  $H^+$  zu erhalten, wird auf beiden Seiten ein Hydroxidion ( $OH^-$ ) addiert [48]. Die Volmer-Reaktion im neutralen und basischen Elektrolyten wird als Wasserelektrolyse bezeichnet und lautet [10,17]:



Die adsorbierten Wasserstoffatome ( $H_{ad}$ ) können vom Material absorbiert werden ( $H_{ab}$ ) oder weiter reagieren in der zweiten Reaktion der HER, der Heyrovsky-Reaktion. In sauren Medien lautet die als elektrochemische Desorption („electrochemical desorption“) bekannte Reaktionsgleichung folgendermaßen [10,21]:



Addition von  $OH^-$  auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung ergibt die Heyrovsky-Reaktion im neutralen oder basischen Medium [17,48]:



Die adsorbierten Wasserstoffatome ( $H_{ad}$ ) können auch nach der dritten Reaktion der HER – der bereits genannten Tafel-Reaktion (2) – zu  $H_2$  rekombinieren [10]. Diese ist auch als chemische Desorption („chemical desorption“) bekannt [47]. Das Wasserstoffgas über der Lösung ( $H_{2(g)}$ ) steht mit jenem in der Lösung ( $H_{2(aq)}$ ) im Gleichgewicht [19]:

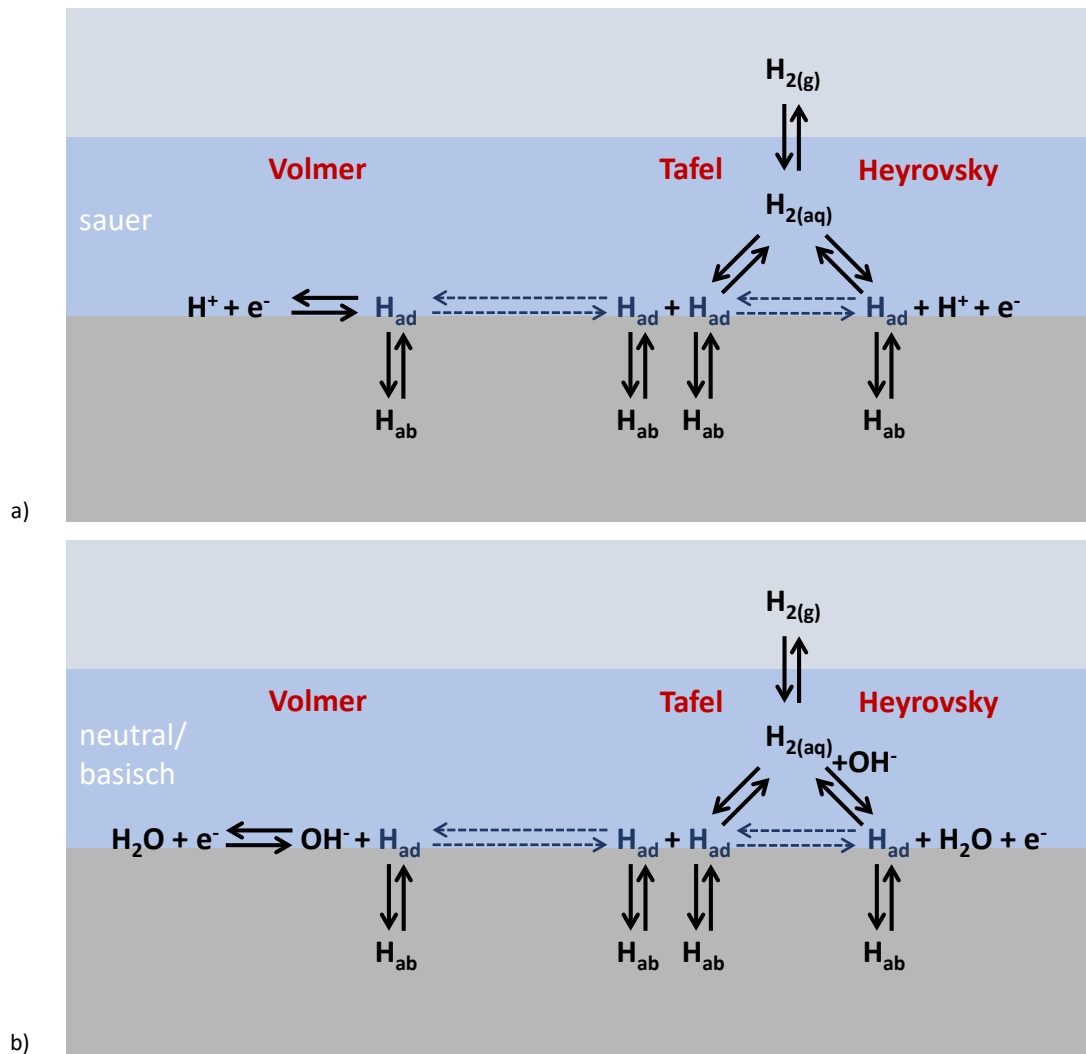


Ohne Wasserstoffgas und damit ohne die einhergehende Dissoziation von  $H_2$  kann nur die Volmer-Reaktion (5)  $H_{ad}$  erzeugen. Heyrovsky-Reaktion (7) und Tafel-Rekombination (2) laufen parallel zueinander und seriell zur Volmer-Reaktion. In seriellen Reaktionsabläufen steuert der langsamste Schritt die Kinetik, in parallelen der schnellste. Der Mechanismus der HER bei Korrosion kann demnach Volmer-Heyrovsky-Tafel, Volmer-Heyrovsky oder Volmer-Tafel sein [21]. In vielen Fällen wird die Kinetik auch dadurch beeinflusst, wie schnell Wasserstoff in das Material eindiffundiert [17].

Die einzelnen Reaktionen der HER in sauren, wässrigen Lösungen sind in Abbildung 2.12 (a) zusammengefasst. Abbildung 2.12 (b) zeigt die Reaktionen in neutralen oder basischen, wässrigen



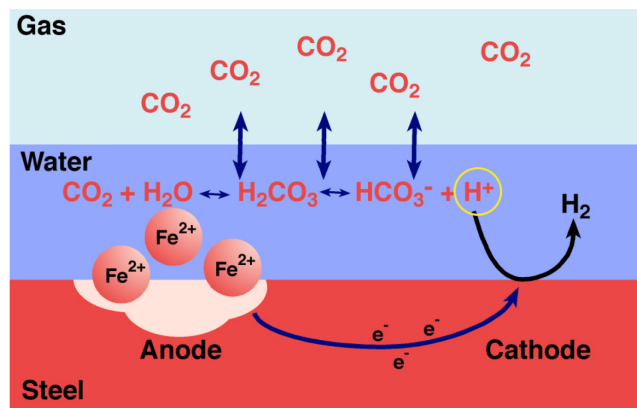
Lösungen. Die Elektronen ( $e^-$ ) können dabei jeweils von der anodischen Auflösung des Metalls, aber auch von einer kathodischen Beladung kommen.



**Abbildung 2.12:** Einzelne Reaktionen der HER in einem a) sauren und b) neutralen oder basischen wässrigen Elektrolyten, zum Teil nach [49]

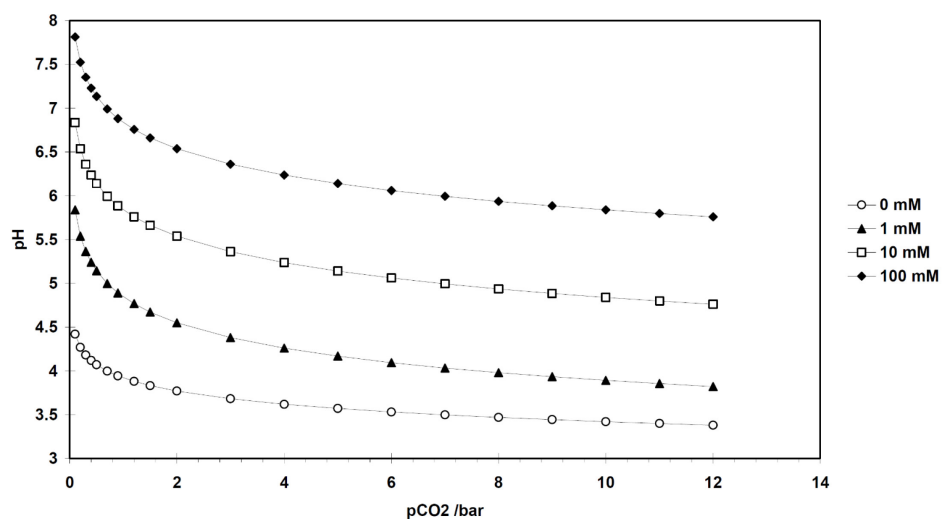
Die Geschwindigkeit der HER wird durch den Wasserstoffpartialdruck beeinflusst, da ein höherer Druck zu mehr  $H_{ad}$  an der Oberfläche führt [50]. In Permeationsversuchen äußert sich eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks auf der Beladungsseite deshalb in einem größeren Permeationsstrom [51]. Ist bei Korrosion oder kathodischer Beladung also zusätzlich Wasserstoffgas mit erhöhtem Druck vorhanden, kommt es zu einer gesteigerten Wasserstoffaufnahme.

In der Öl- und Gasindustrie wird Korrosion oftmals durch Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) verursacht. Ab einem  $CO_2$ -Partialdruck von ca. 2 bar wird ein starker Korrosionsangriff beobachtet [52]. Der Mechanismus des als ‚sweet corrosion‘ bezeichneten Phänomens ist in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.13:** Korrosionsmechanismus in wässrigen Lösungen unter Einwirkung von  $\text{CO}_2$  (schematisch) [53]

$\text{CO}_2$  löst sich in Wasser und bildet Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Diese dissoziiert zu  $\text{H}^+$  und Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), welches weiter zu  $\text{H}^+$  und Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dissoziiert [54]. Dadurch kommt es – wie in Abbildung 2.14 ersichtlich – zu einer Erniedrigung des pH-Werts mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck.

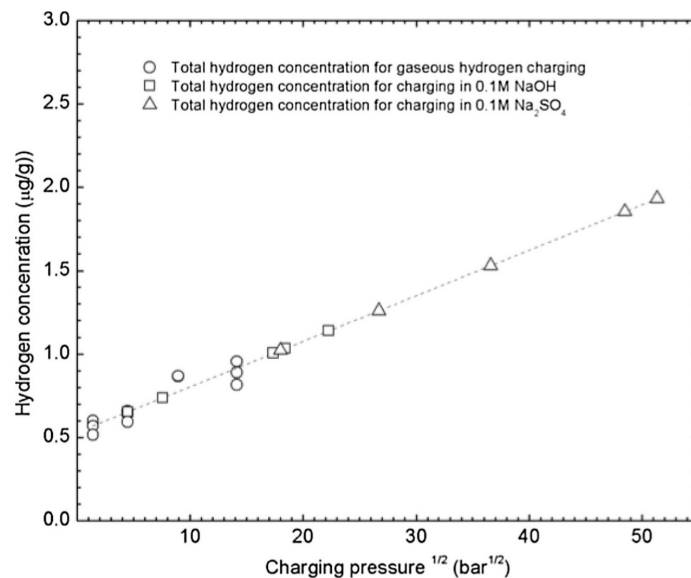


**Abbildung 2.14:** pH-Wert in 1 wt.% NaCl-Lösung bei 60 °C als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks und verschiedener Konzentrationen von  $\text{NaHCO}_3$  [54]

Wenn die Konzentrationen des gelösten Eisens ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und des  $\text{CO}_3^{2-}$  die Löslichkeitsgrenze überschreiten, kann es zur Ausfällung von Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) kommen [54].

Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen verdoppeln sich üblicherweise bei jedem Temperaturanstieg um 10 K, die Löslichkeit von Gasen in Elektrolyten nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, was sich auf die Abtragsrate auswirkt. Außerdem bilden die Korrosionsprodukte (Siderit) oberhalb von etwa 65 °C eine Schicht, welche aufgrund ihrer Morphologie schützender ist als jene die bei niedrigeren Temperaturen vorliegt [52].

Mittels elektrochemischer Beladung können Gesamtwasserstoffgehalte erreicht werden, die einer Gasbeladung mit Fugazitäten von weit über 1000 bar entsprechen [55]. Abbildung 2.15 zeigt die Lage verschiedener elektrochemischer Beladungsbedingungen auf der – bereits in Abbildung 2.7 gezeigten – Regressionslinie der Gasbeladung von 3,5NiCrMoV.



**Abbildung 2.15:** Wasserstoffgehalt von 3,5NiCrMoV in Abhängigkeit von der Fugazität bei der Beladung unter verschiedenen Bedingungen. Die elektrochemischen Beladungen ( $\square$  und  $\triangle$ ) wurden potentiostatisch bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt, wobei tiefere Potentiale höhere Wasserstoffgehalte bedingen [35]

Beim hochfesten Stahl AISI 4340 lassen sich mittels kathodischer Beladung Wasserstoffgehalte von 5 bis 8 ppm erzielen [15,56].

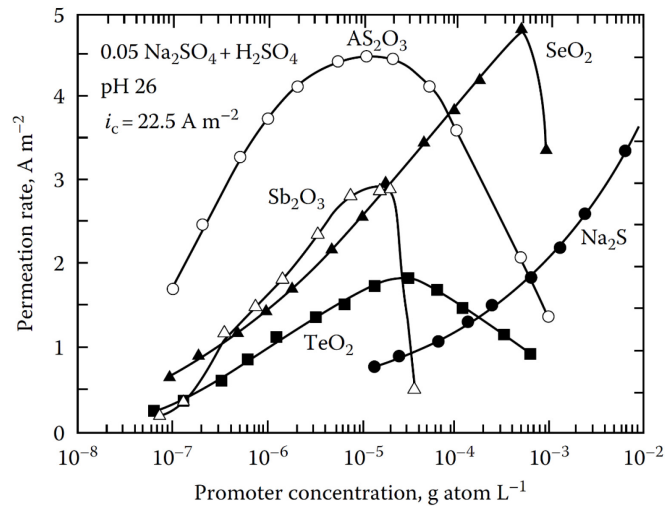
Wenn der Duplexstahl 2205 in einer angesäuerten,  $H_2S$ -gesättigten Lösung bei 80 °C mit einem Kohlenstoffstahl in Kontakt ist, verursachen die dabei entstehende Potentialdifferenz und der Kontaktstrom eine Wasserstoffaufnahme von über 100 ppm in den Duplexstahl [57].

### 2.1.3 Einfluss von Elektrodengiften auf die Wasserstoffaufnahme

Elektrodengifte sind Substanzen, welche dem Elektrolyten in geringer Menge zugesetzt werden und die Wasserstoffaufnahme bei Korrosion oder elektrochemischer Beladung deutlich erhöhen [58]. Diese sogenannten Promotoren sind Verbindungen jener Elemente der Gruppen 15 und 16 des Periodensystems, die gasförmige Hydride bilden ( $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  und  $H_2Te$ ) [19].

Die Hydride von *S*, *Se* und *Te* sind schwache Säuren und reduzieren die Wasserstoffüberspannung. *P*, *As* und *Sb* erhöhen sie, da ihre Hydride schwache Basen sind [59].

Die Promotoren fördern die Wasserstoffabsorption nur, wenn die Hydride beim vorliegenden Potential gebildet werden können und im vorherrschenden pH-Bereich stabil sind [19,60]. Abbildung 2.16 zeigt die Wasserstoff-Permeationsrate durch Stahl bei einer bestimmten kathodischen Stromdichte als Funktion der Konzentration verschiedener Verbindungen von Promotoren.



**Abbildung 2.16:** Einfluss der Konzentration von Promotoren auf die Wasserstoff-Permeation durch Stahl [19,61]

Bis auf  $Na_2S$  zeigen alle Verläufe Maxima, also Bereiche höchster Wirksamkeit der Promotoren. Die Abnahme bei höheren Konzentrationen ist wahrscheinlich auf die Abscheidung von elementarem  $As$ ,  $Sb$ ,  $Se$  oder  $Te$  und die damit erschwerte Wasserstoffaufnahme zurückzuführen [19].

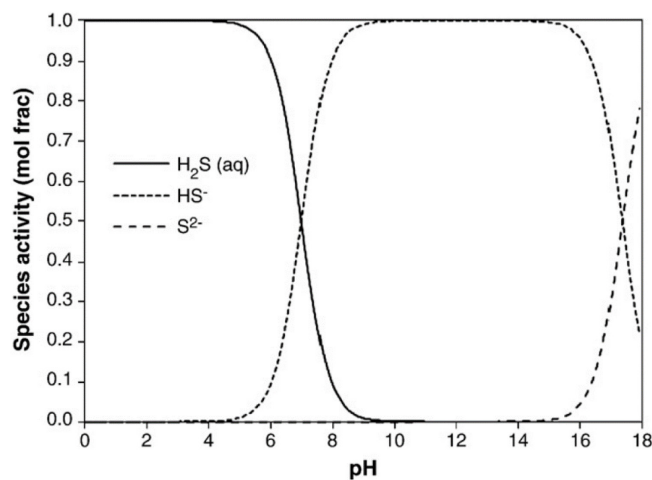
In der Literatur finden sich zahlreiche Vorschläge für den Mechanismus der Wirkung von Promotoren. Im Folgenden sind die vier von *Protopopoff und Marcus* [19] als am realistischsten erachteten Mechanismen angeführt:

- Der Promotor stärkt die  $M-H_{ad}$ -Bindung und reduziert dadurch die Wasserstoff-Rekombination. Der höhere Bedeckungsgrad begünstigt die Wasserstoffabsorption. Gültig für Volmer-Tafel-Route und Bedeckungsgrad von nahezu eins.
- Der Promotor schwächt die  $M-H_{ad}$ -Bindung. Dies verringert die Höhe der Energiebarriere für die Wasserstoffaufnahme. Gültig für Volmer-Tafel-Route bei fester Stromdichte.
- Der Promotor hemmt die Rekombination, wodurch mehr Wasserstoff aufgenommen wird. Gültig für Volmer-Tafel-Route bei fester Stromdichte.
- Der Promotor wird an der Metalloberfläche adsorbiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Finden von  $H_{ad}$ -Paaren verringert und damit die Rekombination erschwert wird. Die Wasserstoffabsorption nimmt daher zu. Gültig für Volmer-Tafel-Route.

In der Öl- und Gasindustrie treten Korrosion und Wasserstoffversprödung oftmals im Zusammenhang mit Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) auf [19,62]. Zusätzlich zur anodischen Auflösung von Eisen (4) kommt es zu folgenden Reaktionen [63,64]:



$H^+$  kann in der Wasserstoffentwicklungsreaktion weiterreagieren. Schwefelwasserstoff beschleunigt zudem die Volmer-Reaktion durch Brückenbildung [59], verringert die Rekombinationsrate und erhöht den Bedeckungsgrad der Wasserstoffatome an der Oberfläche [65]. Er ist also ein starker Promotor der Wasserstoffaufnahme und folglich der Wasserstoffversprödung. Wie aus Abbildung 2.17 hervorgeht, ist  $H_2S$  vor allem bei niedrigen pH-Werten stabil und damit als Elektrodengift wirksam.



**Abbildung 2.17:** Stabilitätsbereiche von  $H_2S$ ,  $HS^-$  und  $S^{2-}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert [63]

Bei Korrosion in der Gegenwart von Schwefelwasserstoff bildet Stahl eine Eisensulfid-Schicht ( $FeS$ ), welche die Wasserstoffaufnahme verringern kann. Das Ausmaß ist dabei stark von der Morphologie der Schicht abhängig: Mackinawit ist eine bessere Barriere als Pyrrhotin. Zudem kann es durch eine angelegte Zugspannung zu Unterbrechungen der Schicht und weiter zu lokal sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen kommen [66,67].

Gängige Elektrodengifte bei der elektrochemischen Beladung sind Arsenoxid ( $As_2O_3$ ) und Thioharnstoff ( $SC(NH_2)_2$ ).  $As_2O_3$  wirkt dabei erst ab einer gewissen Konzentration, welche sich in der

Größenordnung von  $1 \text{ mg l}^{-1}$  befindet [56]. Von  $SC(NH_2)_2$  werden dagegen Konzentrationen in der Größenordnung von  $1 \text{ g l}^{-1}$  verwendet [15].

#### **2.1.4 Einfluss von Mikroorganismen auf die Wasserstoffaufnahme**

Mikroorganismen sind allgegenwärtig, meist kleiner als einen  $\mu\text{m}$  und können sowohl beweglich als auch unbeweglich sein. Sie haften oftmals an metallischen Oberflächen, da die Nährstoffversorgung dort besser ist als im Wasser. Diese Metalle bzw. Metallionen können sie entweder oxidieren oder reduzieren. Das Fenster, in dem Mikroorganismen überleben können, spannt sich – was Temperatur, Druck, pH-Wert und Sauerstoffkonzentration angeht – über einen großen Bereich. Sie wachsen in gemischten Kolonien, bilden Konsortien, die anderen Organismen das Leben ermöglichen, vermehren sich unter geeigneten Bedingungen rasant und sind beständig gegen viele Chemikalien. Neben diversen Säuren können Mikroorganismen auch Schichten bilden. Diese meist schleimigen, aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) aufgebauten Biofilme fangen Nährstoffe ein, agieren oftmals als Spaltbildner und beeinflussen die Sauerstoffkonzentration [68].

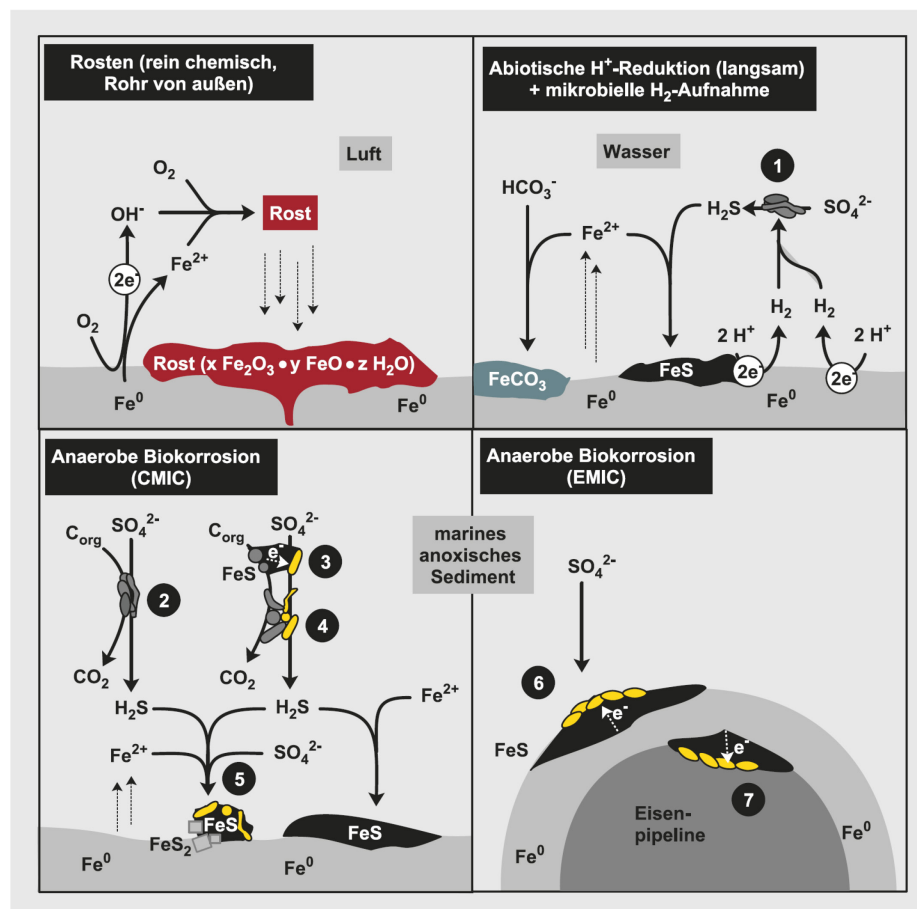
Viele Mikroorganismen, wie z.B. Bakterien, Archaeen und Pilze, können Korrosion fördern [69]. Mikrobiell beeinflusste Korrosion („microbiologically influenced corrosion“; MIC) ist für mehr als 20 % der durch Korrosion verursachten Kosten verantwortlich [69]. Mikroorganismen, welche diese Schadensfälle bedingen, sind meist chemotroph, beziehen ihre Energie also aus chemischen Reaktionen [68]. Korrosive und problematische Mikroorganismen lassen sich in folgende Arten einteilen [69,70]:

- Sulfatreduzierende Bakterien,
- Nitratreduzierende Bakterien,
- Säurebildner,
- Metalloxidierende Mikroben,
- Acetatbildner,
- Methanbildner,
- Pilze und
- Archaeen.

Die Arten und deren Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme bzw. Wasserstoffversprödung werden im Folgenden näher erläutert.

### Sulfatreduzierende Bakterien („sulfate reducing bacteria“; SRB)

Sulfatreduzierende Bakterien spielen bei der anaeroben Korrosion von Stahl eine große Rolle und sind deshalb in vielen Industriesektoren von erheblichem wirtschaftlichem Interesse [71,72]. Durch ihre Anwesenheit wird die Abtragsrate signifikant erhöht [73]. Aufgrund der praktischen Relevanz sind SRB die am meisten untersuchten Bakterien in der Literatur zu MIC [69]. Abbildung 2.18 vergleicht die gängigen Theorien zum Korrosionsmechanismus an Eisen bei MIC durch SRB mit jenem an feuchter Luft (links oben).



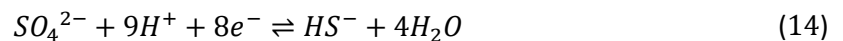
**Abbildung 2.18:** Verschiedene Mechanismen des Korrosionsangriffs auf Fe bei neutralem pH mit und ohne Beteiligung von SRB (schematisch) [74]

Mikrobielle H<sub>2</sub>-Konsumation ① beschleunigt die abiotische H<sup>+</sup>-Reduktion (Kathode) und erhöht dadurch gleichzeitig die anodische Auflösung von Fe. Bei der chemisch mikrobiell beeinflussten Korrosion („chemical microbially influenced corrosion“; CMIC) wird der Stahl durch den von den SRB erzeugten Schwefelwasserstoff geschädigt: ② zeigt herkömmliche organotrophe SRB, ③ die Interaktion von SRB mit e<sup>-</sup>-abgebenden, organotrophen, anaeroben Mikroorganismen über elektrisch

leitendes  $FeS$ , ④ die direkte Interaktion von SRB mit  $e^-$ -abgebenden, organotrophen, anaeroben Mikroorganismen und ⑤ die spekulative Möglichkeit der Pyritization von  $FeS$  als direkte  $e^-$ -Quelle für die Sulfatreduktion. Das Ausmaß der CMIC hängt von der Verfügbarkeit biologisch abbaubarer, organischer Substanzen ab. Bei der elektrisch mikrobiell beeinflussten Korrosion („electrical microbially influenced corrosion“; EMIC) entziehen lithotrophe SRB dem Eisen die für die Sulfatreduktion benötigten Elektronen über das elektrisch leitfähige  $FeS$  und führen so direkt zum Materialabtrag (⑥ und ⑦). Alle genannten anaeroben Prozesse können gleichzeitig an der Metalloberfläche auftreten, unterscheiden sich aber im Ausmaß des Einflusses auf die Korrosion [74].

SRB sind anaerob, können aber die Einwirkung von Sauerstoff eine Zeit lang überleben. Dabei können sie zwar kein Wachstum vollführen, manche Stämme sind jedoch in der Lage Sauerstoff als Energiequelle zum Aufrechterhalten der Lebensfunktionen zu verstoffwechseln. Im Verbund mit anderen Mikroorganismen können SRB auch längere Zeit unter aeroben Bedingungen überleben, da jene anaerobe Bedingungen innerhalb des Biofilms schaffen können [69].

Die Anwesenheit von Sulfatreduzierern wird begleitet von einem hohen Schwefelgehalt, schleimigen, schwarzen Ablagerungen und dem Geruch von  $H_2S$  [68]. Im Stoffwechselprozess der SRB bei EMIC fungiert elementares Eisen als Elektronendonator und wird in der extrazellulären, anodischen Teilreaktion (4) oxidiert [75,76]. Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) dient im Prozess als terminaler Elektronenakzeptor und reagiert in der intrazellulären Sulfatreduktion [69,75,77]:



Neben  $SO_4^{2-}$  können SRB auch elementaren Schwefel oder andere Schwefelverbindungen, wie z.B. Bisulfit ( $HSO_3^-$ ) und Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ) als terminale Elektronenakzeptoren nutzen [69].

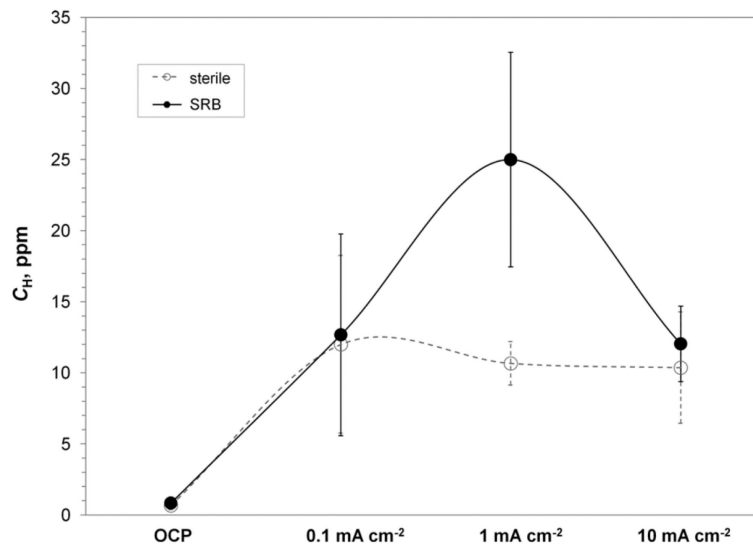
Bisulfid ( $HS^-$ ) kann, wie bereits im vorigen Abschnitt dargelegt, nach (10) mit einem Proton ( $H^+$ ) zu  $H_2S$  reagieren oder nach (11)  $H^+$  abgeben und  $S^{2-}$  bilden. Die für SRB typische, schwarze Schicht enthält  $FeS$ , das nach (12) oder (13) entsteht [75].

Durch die Bildung von  $H_2S$  fördern SRB die Korrosion, die Entstehung der Sulfidschicht kann diese in weiterer Folge aber verlangsamen oder gar verhindern [69]. Das Ausmaß ist dabei stark von der Art bzw. der Struktur der Schicht abhängig, welche wiederum durch den pH-Wert, die Ionenkonzentrationen, den Sauerstoffgehalt und die Verteilung der EPS festgelegt wird [78]. In einem annähernd pH-neutralen Elektrolyten ist die Konzentration von  $H_2S$  nicht so sehr ausschlaggebend für die Abtragsrate, sondern eher die Anzahl der SRB auf der Metalloberfläche [75].

Zusätzlich zu einem erhöhten Materialabtrag führt die Anwesenheit von sulfatreduzierenden Bakterien zu einer gesteigerten Wasserstoffaufnahme und begünstigt damit auch die



Wasserstoffversprödung [79,80]. Verantwortlich dafür ist das im Zuge des Prozesses entstehende Elektrodengift  $H_2S$ , das bekanntlich die Wasserstoffrekombination hemmt [81,82]. Auch bei elektrochemischer Beladung bzw. kathodischem Schutz von Stahl steigern SRB die Wasserstoffaufnahme, wie in Abbildung 2.19 ersichtlich ist [81,83–85]. Der bei der Beladung erzeugte Wasserstoff fördert außerdem das Wachstum der Sulfatreduzierer [86].



**Abbildung 2.19:** Einfluss von SRB auf den Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 bei kathodischer Beladung [85]

Die meist lockere Schicht aus EPS bietet viele freie Stellen, an denen Wasserstoff in das Metall aufgenommen werden kann [79]. Eine dichte Sulfidschicht kann aber, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, die Wasserstoffaufnahme verringern [66,67]. Auch der umgekehrte Fall ist möglich: Die EPS haften deutlich besser an der Metalloberfläche als die Sulfidschicht und verringern selbst die Wasserstoffaufnahme [78,87]. Der Biofilm kann eine Diffusionsbarriere für an der kathodischen Reaktion beteiligte Spezies darstellen [88]. Die EPS können bei zyklischer Beanspruchung zudem in einen – z.B. wasserstoffinduzierten – Riss hineingezogen werden, diesen blockieren und das weitere Wachstum dadurch stoppen [78,79].

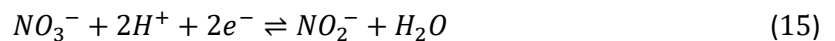
In Gegenwart von SRB werden Metallsulfide in die äußeren Layer der Passivschicht chemisch beständiger Stähle eingebaut [89]. Die Sulfidierung der Schicht kann die kathodische Reaktion (Reduktion von  $H^+$  und/oder  $H_2S$ ) begünstigen und die Korrosion erheblich fördern [90].

### Nitratreduzierende Bakterien („nitrate reducing bacteria“; NRB)

In der Öl- und Gasindustrie wird zum Teil Nitrat in Lagerstätten injiziert, um das Wachstum nitratreduzierender Bakterien zu fördern und dadurch jenes der  $H_2S$ -produzierenden SRB zu

unterdrücken [91,92]. Durch Anwendung von Dünger in der Landwirtschaft kann Nitrat auch in den Boden und in Gewässer gelangen [69].

Die Oxidation von *Fe* in Verbindung mit mikrobiell katalysierter Nitratreduktion ist gegenüber jener in Verbindung mit der Sulfatreduktion thermodynamisch begünstigt [93]. Auch Nitratreduzierer bewirken eine direkte anodische Auflösung von *Fe* (EMIC) [70]. Die dabei freiwerdenden  $e^-$  (siehe (4)) gehen im Zuge des Stoffwechsels von NRB unter anaeroben Bedingungen in die Reaktionsgleichung der Nitratreduktion ein [70]:



Das Korrosionsprodukt ist meist gräulich und enthält Eisencarbonat sowie Eisenphosphat [70]. NRB können auch chemisch beständige Stähle angreifen [94]. Bei Messing kann es durch Nitratreduzierer zu Spannungsrisskorrosion kommen [95]. Zum Einfluss von NRB auf die Wasserstoffaufnahme und -versprödung von Stahl finden sich in der Literatur keine Hinweise. Die Verdrängung von SRB und die damit einhergehende Reduktion des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalts sollte der Wasserstoffversprödung jedenfalls entgegenwirken.

#### **Säurebildner (,acid producing bacteria'; APB)**

MIC durch APB beruht auf der Tatsache, dass diese Mikroorganismen organische Säuren produzieren, die den pH-Wert unter dem Biofilm deutlich senken [96]. Ein Unterschied im pH-Wert von zwei oder mehr ist dabei keine Seltenheit [97]. Bei niedrigem pH-Wert stehen mehr  $\text{H}^+$  für die kathodische Reaktion zur Verfügung, was wiederum die anodische Auflösung von Eisen fördert [69]. Die Protonenreduktion findet extrazellulär auf der Metalloberfläche statt und erfordert – im Gegensatz zur Sulfatreduktion der SRB – keine Biokatalyse [98]. Die saure Umgebung hemmt zudem die Bildung schützender Schichten aus Korrosionsprodukten, wie z.B. Siderit [69]. APB können selbst beim super-austenitischen chemisch beständigen Stahl 654 SMO zu Lochkorrosion führen [99].

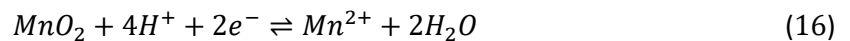
Aufgrund der Ansäuerung im Zuge des Stoffwechsels von APB entstehen  $\text{H}^+$ -Ionen, welche in weiterer Folge reduziert sowie vom Material aufgenommen werden können und dadurch gegebenenfalls Wasserstoffversprödung auslösen [100].

#### **Metalloxidierende Mikroben**

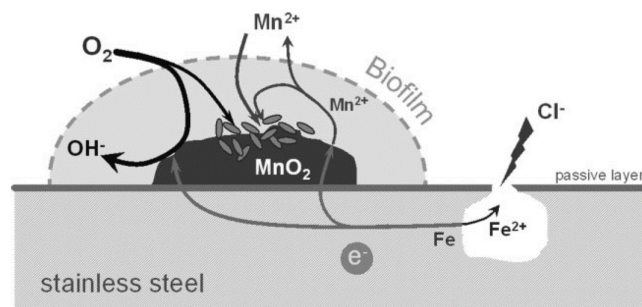
Eisenoxidierer (,iron oxidizing bacteria'; IOB) können Eisenhydroxide extrazellulär abscheiden [101]. Sie oxidieren  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ , um Energie für ihr Wachstum zu gewinnen [102]. Dadurch wird das Gleichgewicht der anodischen Teilreaktion (4) nach rechts verschoben und die Auflösung von *Fe*

beschleunigt [69]. Eine Kombination von IOB und SRB führt zu höheren Abtragsraten als es bei den einzelnen Stämmen von Mikroorganismen der Fall ist [103]. Dieser Effekt ist auf die Sauerstoff-Verarmung unter dem Biofilm durch die IOB zurückzuführen, welche optimale Bedingungen für die anaeroben SRB schafft [69]. Neben *Fe* sind Metalloxidierer auch in der Lage, andere Metalle, wie z.B. *Mn*, als Elektronendonatoren zu verwenden [76,104].

Unter aeroben Bedingungen, wenn gleichzeitig  $Mn^{2+}$  gelöst ist, scheiden Manganoxidierer („manganese oxidizing microorganisms“; MOMOs)  $MnO_2$  (Braunstein) auf der Metalloberfläche ab, welches ein starkes Oxidationsmittel ist und die folgende kathodische Reaktion fördert [105]:



Die kathodische Reaktion beschleunigt die lokale anodische Auflösung des Stahls [105]. Der Prozess ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Der Stahl wird positiv polarisiert und die Toleranz gegenüber  $Cl^-$  sinkt, wodurch auch bei unterkritischen Bedingungen Lochkorrosion auftreten kann.



**Abbildung 2.20:** Mechanismus der MIC durch MOMOs (schematisch) [105]

Korrosionsschäden durch MOMOs wurden bisher lediglich an chemisch beständigen Stählen und nicht an Kohlenstoffstählen beobachtet. Bei ersteren können die Mikroorganismen auch chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion auslösen. Ohne das Vorhandensein von  $Cl^-$  besteht nur ein sehr geringes Risiko auf MIC durch MOMOs an chemisch beständigen Stählen. Eine Ausnahme davon dürfte die gleichzeitige Anwesenheit von SRB unter gemischt aeroben/anaeroben Bedingungen bilden [105].

IOB dürften die Wasserstoffaufnahme fördern, da durch die gesteigerte Auflösung von Eisen aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung mehr Elektronen für die Reduktion von  $H^+$  zur Verfügung stehen. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf den Einfluss von MOMOs auf die Wasserstoffaufnahme, der Verbrauch von  $H^+$  im Zuge der kathodischen Reaktion (16) dürfte diese aber reduzieren.

### Methanbildner („methanogens“)

Methanogene reduzieren zur Energiegewinnung in ihrem Stoffwechselprozess  $CO_2$  mithilfe von  $H_2$  und erzeugen dabei Methan ( $CH_4$ ) und  $H_2O$  [106]. Der Verbrauch von  $H_2$  bewirkt eine kathodische Depolarisation und beschleunigt die  $CO_2$ -bedingte Korrosion [69]. Bei einem Mangel an  $H_2$  nutzen manche Stämme von Methanbildnern  $Fe$  als Elektronendonator und steigern dadurch den Materialabtrag noch weiter [70,107–109]. Abbildung 2.21 zeigt den zugehörigen Mechanismus schematisch.

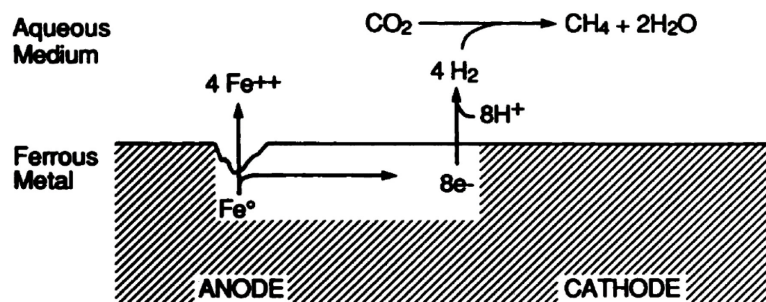
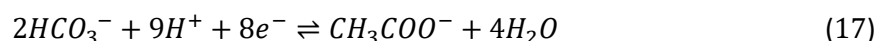


Abbildung 2.21: Mechanismus der kathodischen Depolarisation an Eisen durch Methanbildner [106]

Eine höhere Salinität hemmt das Wachstum der Mikroorganismen und reduziert damit die Menge an produziertem  $CH_4$ , aber auch den Materialabtrag [110]. In der Regel verursacht das vorhandene  $CO_2$  weitaus größere Abtragsraten als die ‚hungernden‘ Methanogene im Biofilm [69]. Die Korrosionsprodukte bei MIC im Zusammenhang mit Methanbildnern sind meist gräulich und enthalten Eisencarbonat [70]. Wenn die Wasserstoffzufuhr fortgesetzt wird, entziehen die Mikroorganismen die nötigen Elektronen wieder diesem und greifen den Stahl nicht weiter an [111]. Der Biofilm der Methanbildner wirkt als Diffusionsbarriere für  $CO_2$ , was sich positiv auf die Korrosion auswirken kann [69]. Aufgrund des Verbrauchs von  $H_2$  bzw.  $H^+$  reduzieren Methanbildner die Wasserstoffaufnahme in den Stahl [112].

### Acetatbildner („acetogenic bacteria“)

Acetatbildner reduzieren gelöstes  $CO_2$  und bilden Acetat ( $CH_3COO^-$ ) nach folgender Reaktion [70]:



Die benötigten Elektronen entziehen sie  $H_2$  oder bestimmten organischen Verbindungen [70]. Manche Stämme können die  $e^-$  auch metallischem Eisen entziehen und so zu einem Korrosionsangriff beitragen [113,114]. Da Sulfatreduzierer Acetat als Kohlenstoffquelle brauchen, fördern Acetatbildner deren Wachstum und damit auch indirekt einen Angriff [113].

Acetatbildner konsumieren kathodisch erzeugten Wasserstoff und reduzieren dadurch die Wasserstoffaufnahme [115]. Aufgrund der Tatsache, dass Acetatbildner das Wachstum von SRB fördern, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sie die Wasserstoffaufnahme damit unter Umständen auch indirekt steigern.

### **Pilze (,fungi')**

Pilze sind in der Natur allgegenwärtig und fühlen sich vor allem bei feuchtem Klima wohl. Neben Kohlenstoffstählen und chemisch beständigen Stählen können sie auch an Kupfer, Aluminium und Magnesium zu einem Korrosionsangriff führen [69].

Durch den Abbau von Kohlenwasserstoffen sind Pilze in der Lage, organische Säuren zu bilden, die Korrosion verursachen [116]. Diese können anderen Mikroorganismen, wie z.B. Sulfatreduzierern, auch als Nährstoff dienen [69]. Pilze bleiben auch bei einem für Bakterien zu niedrigen Feuchtigkeitsgehalt noch aktiv und bilden trocknungsresistente Sporen [116]. Pilz-Biofilme können Sauerstoff verbrauchen, was das Wachstum anaerober Spezies wie SRB begünstigt [117].

Über den Einfluss von MIC durch Pilze auf die Wasserstoffaufnahme gibt es keine Veröffentlichungen, die Bildung von Säure und die damit einhergehende größere Konzentration von  $H^+$  dürfte diese aber fördern. Auch die Bereitstellung der für SRB nötigen anaeroben Bedingungen und Nährstoffe kann die Wasserstoffabsorption erhöhen.

### **Archaeen (,archaea')**

Archaeen (,Urbakterien') sind einzellige Organismen. Wie Bakterien besitzen sie keinen Zellkern mit Membran, sondern in sich geschlossene DNA-Moleküle, die ohne Hülle vorliegen. Sie unterscheiden sich von Bakterien besonders durch andere Sequenzen in der RNA in den Ribosomen.

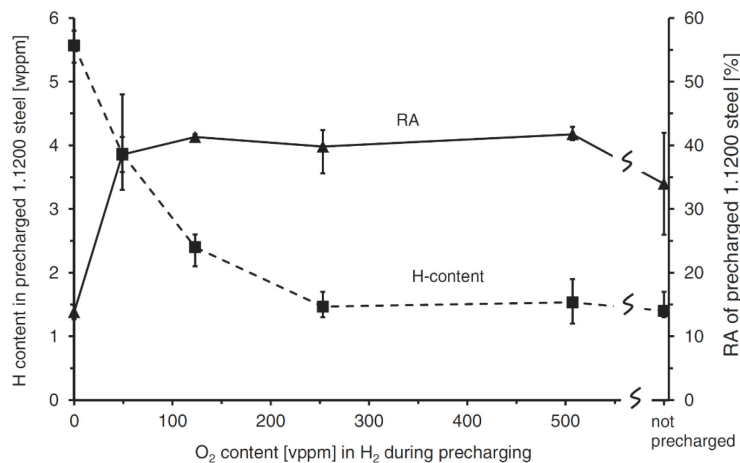
Unter extremen Bedingungen, etwa in Lagerstätten mit 70 °C und mehr, spielen Archaeen eine wichtige Rolle in Bezug auf mikrobiell beeinflusste Korrosion [118]. Archaeen können Sulfatreduzierer, Nitratreduzierer oder Methanbildner sein [69]. Der Einfluss von Archaeen auf die Wasserstoffaufnahme ist vergleichbar mit jenem des jeweiligen Pendanten aus der Familie der Bakterien.

### 2.1.5 Weitere Einflüsse auf die Wasserstoffaufnahme

Neben Elektrodengiften und Mikroorganismen gibt es noch weitere Einflüsse auf die Wasserstoffaufnahme. Im Folgenden werden einige ausgewählte erläutert.

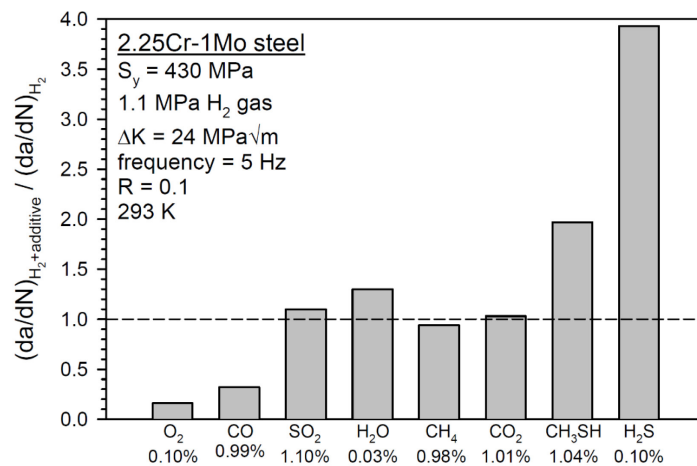
#### Reinheit des Wasserstoffgases

Verunreinigungen im Wasserstoffgas können – abhängig von Art und Anteil – die Wasserstoffaufnahme und folglich auch das Ausmaß der Wasserstoffversprödung erhöhen, erniedrigen oder auch keinen Einfluss darauf haben [119]. Abbildung 2.22 zeigt die Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts eines Federstahls vom Sauerstoffgehalt bei Beladung in  $H_2$ .



**Abbildung 2.22:** Wasserstoffgehalt und Bruchdehnung des Federstahls 1.1200 nach 48 h Vorladung bei 85 °C in einer  $H_2/O_2$ -Gas Mischung mit 875 bar und unterschiedlichen Anteilen von  $O_2$ . 100 vppm  $O_2$  entsprechen in diesem Fall einem Sauerstoffpartialdruck von rund 0,09 bar [120]

Sodern Sauerstoff ( $O_2$ ) mit einem ausreichend großen Partialdruck vorhanden ist, reduziert er die Wasserstoffaufnahme deutlich [120]. Während  $H_2S$ , wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erläutert, als Promotor für die Wasserstoffaufnahme wirkt, erfüllt  $O_2$  also die Funktion eines Inhibitors [121]. Bei niedrigeren Temperaturen ist ein höherer Sauerstoffpartialdruck nötig, um die Wasserstoffaufnahme zu verringern [120]. In Abbildung 2.23 ist die Wachstumsgeschwindigkeit von Ermüdungsrissen in  $H_2$  mit verschiedenen Verunreinigungen dargestellt.

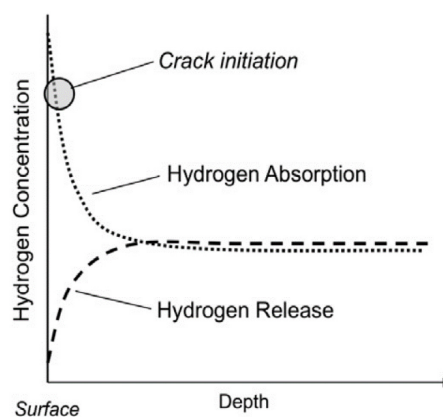


**Abbildung 2.23:** Wachstumsgeschwindigkeit von Ermüdungsrissen in 2,25Cr-1Mo bei Beladung in 11 bar H<sub>2</sub> mit verschiedenen Verunreinigungen [122]

Kohlenmonoxid (CO) wirkt ähnlich wie O<sub>2</sub> der wasserstoffinduzierten Rissausbreitung entgegen. CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> zeigen keine Auswirkung auf das Risswachstum. H<sub>2</sub>O scheint die Wasserstoffversprödung in diesem Fall zu fördern, es existieren aber auch anderslautende Berichte [119]. Es ist davon auszugehen, dass die Verunreinigungen die Wasserstoffaufnahme im selben Maße beeinflussen, wie sie es bei der Wachstumsgeschwindigkeit von Ermüdungsrissen tun. Weitere Inhibitoren sind Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Carbonylsulfid (COS), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Lachgas (N<sub>2</sub>O) und Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) [123].

### Beschaffenheit des Elektrolyten

Abbildung 2.24 zeigt das Konzentrationsprofil des Wasserstoffs, den ein hochfester Stahl durch atmosphärische Korrosion aufnimmt.



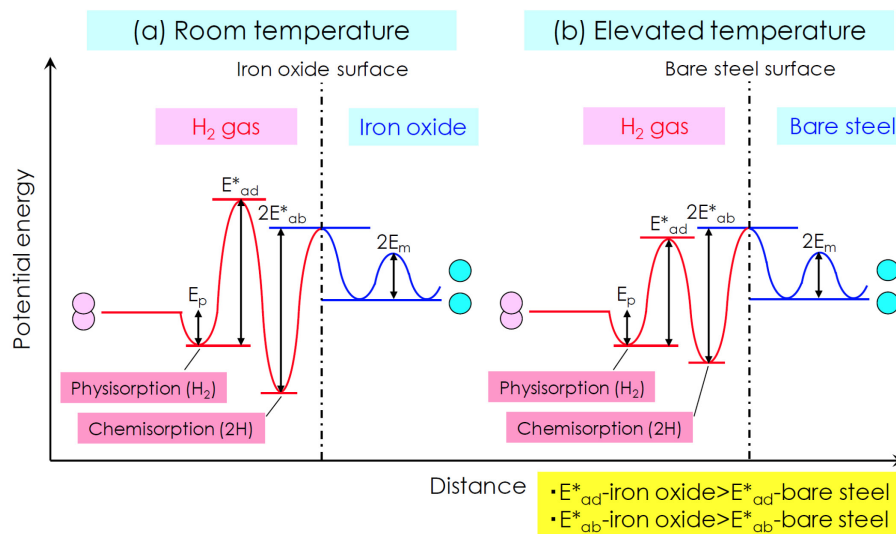
**Abbildung 2.24:** Wasserstoffkonzentration eines hochfesten Stahls, der atmosphärischer Korrosion ausgesetzt ist, in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche (schematisch) [124]

Bei atmosphärischer Korrosion wird die Aufnahme von Chlorid-Konzentration, Feuchtigkeit, Abtragsrate und pH-Wert in der inneren Schicht der Korrosionsprodukte bestimmt. Eine hohe Abtragsrate in Kombination mit einem niedrigen pH-Wert führt zu einer deutlich gesteigerten Wasserstoffaufnahme [124].

Wenn der Elektrolyt während einer elektrochemischen Wasserstoffbeladung unter einem hydrostatischem Druck steht, ist die Wasserstoffrekombination gehemmt und die Energiebarriere für die Adsorption erniedrigt [125,126]. In einem Bereich von 100 bar bis 400 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Volmer- sowie Heyrovsky-Reaktion erhöht und jene der Tafel-Reaktion verringert [127]. Eine höhere Wasserstoffaufnahme ist die Folge [125,128].

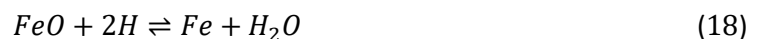
### Oberfläche des Materials

Dünne Oxidschichten an der Metalloberfläche verringern die Dissoziation von  $H_2$  und bremsen damit die Wasserstoffaufnahme [7,19]. Abbildung 2.25 zeigt schematisch die Energieniveaus von Wasserstoff in verschiedenen Stadien der Aufnahme in den Stahl bei Raum- sowie erhöhter Temperatur.



**Abbildung 2.25:** Potentielle Energie von Wasserstoff in Abhängigkeit vom Abstand zur Metalloberfläche bei a) Raumtemperatur und b) erhöhter Temperatur (schematisch) [38]

Bei erhöhter Temperatur reduziert  $H_2$  die Oxidschicht. Dies geschieht beispielsweise nach folgender Reaktionsgleichung [38]:



Der Wegfall der Oxidschicht begünstigt die Adsorption sowie in weiterer Folge die Absorption von Wasserstoff, da die Energiebarrieren niedriger werden [38]. In Beladungsversuchen mit  $H_2$ , welche in



der Literatur beschrieben werden, wird die Stahloberfläche oftmals bei 200 °C aktiviert, um die Wasserstoffaufnahme zu begünstigen [35,38]. Eine Beschichtung mit Palladium beschleunigt den Wasserstoffeintritt deutlich, führt jedoch zu keinem höheren Wasserstoffgehalt im Gleichgewicht [38]. Durch Verformung erzeugte Risse in der Oxidschicht erleichtern die Wasserstoffaufnahme [34].

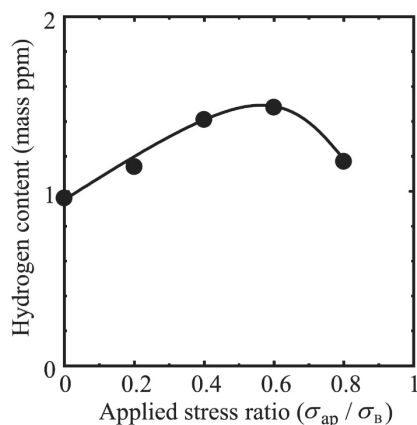
Dünne Suboxidschichten – also Schichten, in denen sich Kationen nicht in ihrem höchsten Valenzzustand befinden – behindern die Wasserstoffabsorption viel weniger als Schichten der Oxide mit maximaler Valenz. Erstere werden während der Anfangsstadien der Oxidation oder durch teilweise Reduktion in  $H_2$  gebildet [19].

Auch die Passivschicht chemisch beständiger Stähle beeinträchtigt die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme, nicht aber den Wasserstoffgehalt im Gleichgewicht. Plastische Verformung, z.B. bei der spanenden Bearbeitung der Oberfläche, kann Phasenumwandlungen induzieren, die hingegen sowohl die Kinetik der Absorption als auch die Wasserstoffkonzentration im Gleichgewicht beeinflussen [30].

Bei der Korrosion von verzinktem Kohlenstoffstahl agiert  $Zn$  als Anode und eine freie Stelle des Stahls, wie z.B. eine Schnittkante, als Kathode. An der kleinen Kathode wird dadurch sehr viel Wasserstoff erzeugt und aufgenommen [129].

### Mechanische Belastung

Wenn Stahl mit einer Zugspannung von 40 % der Streckgrenze – also im elastischen Bereich und damit ohne bleibende Veränderungen im Werkstoff – belastet wird, steigt die Wasserstofflöslichkeit im Gitter an [130]. Abbildung 2.26 zeigt den Einfluss der Zugbelastung auf den diffusionsfähigen Wasserstoffgehalt eines Vergütungsstahls bei kathodischer Beladung.



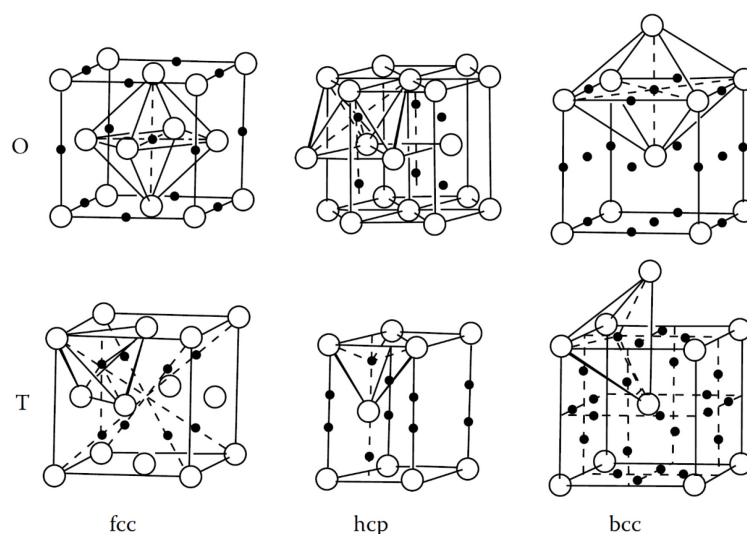
**Abbildung 2.26:** Einfluss der Zugbelastung auf den diffusionsfähigen Wasserstoffgehalt eines Vergütungsstahls bei kathodischer Beladung (TDS-Messung bis 250 °C) [131]

Die Wasserstoffaufnahme nimmt mit steigender Zugspannung zu, bei einer Belastung von 80 % der Zugfestigkeit kommt es jedoch zu einer Abnahme des Gehalts an diffusionsfähigem Wasserstoff. Im elastischen Bereich führen die Zugspannungen zu einer Vergrößerung der Zwischengitterplätze, was wiederum die Diffusion von Wasserstoff erleichtert [132]. Die mit der Vergrößerung der Atomabstände einhergehende Erniedrigung des chemischen Potentials erleichtert auch die Aufnahme [131].

Im Bereich der Streckgrenze werden Fehlstellen erzeugt, die zwar die Wasserstoffdiffusion verringern, aber eine gesteigerte Wasserstofflöslichkeit bedingen [34,132]. Der in Abbildung 2.26 ersichtliche Abfall in diesem Bereich kann damit erklärt werden, dass nur jener Wasserstoff gemessen wurde, der bis zum Erreichen einer Temperatur von 250 °C das Material verlassen hat und damit schwach gebunden war. Eine Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehalts hätte höchstwahrscheinlich einen fortgesetzten Anstieg gezeigt. Die Fehlstellen werden Wasserstofffallen genannt und in Abschnitt 2.1.6 behandelt. Wie bereits am Beginn dieses Kapitels erwähnt, bewirken Spannungskonzentrationen, wie sie z.B. an einer Risspitze vorliegen, aufgrund der Gitteraufweitung eine lokal erhöhte Wasserstoffkonzentration [41].

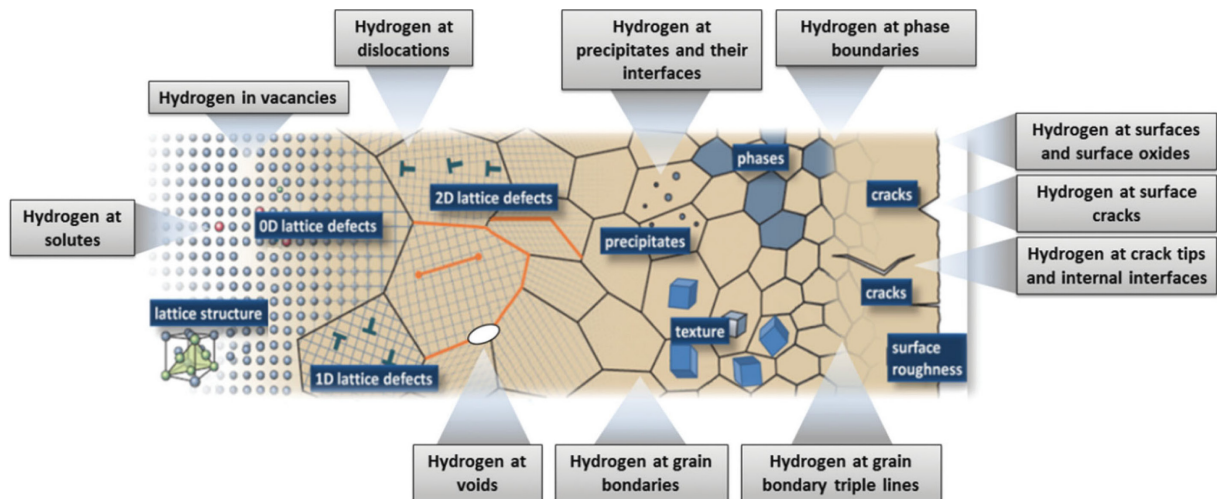
### 2.1.6 Wasserstofffallen und Diffusion

In einem perfekten Einkristall befindet sich gelöster Wasserstoff an Zwischengitterplätzen. In Abbildung 2.27 sind die möglichen Aufenthaltsorte interstitieller Fremdatome im Metallgitter dargestellt.



**Abbildung 2.27:** Interstitielle Plätze: Oktaeder- (O) und Tetraeder-Lücken (T) im kubisch flächenzentrierten (,face-centered cubic'; fcc), hexagonal dichtest gepackten (,hexagonal close-packed'; hcp) und kubisch raumzentrierten Metallgitter (,body-centered cubic'; bcc) [19]

Im fcc-Gitter hält sich der Wasserstoff eher in den Oktaeder-Lücken, im bcc- und hcp-Gitter eher in den Tetraeder-Lücken auf [19]. Da die effektive Größe von Wasserstoffatomen über jener der Zwischengitterplätze liegt, streben sie aus Gründen der Energieminimierung danach, sich an Orte mit mehr Platz umzuverteilen [7]. Solche sind in realen Werkstoffen in Form von Defekten vorhanden und werden als Wasserstofffallen („hydrogen traps“) bezeichnet. Abbildung 2.28 zeigt die möglichen Wasserstofffallen in Stählen.



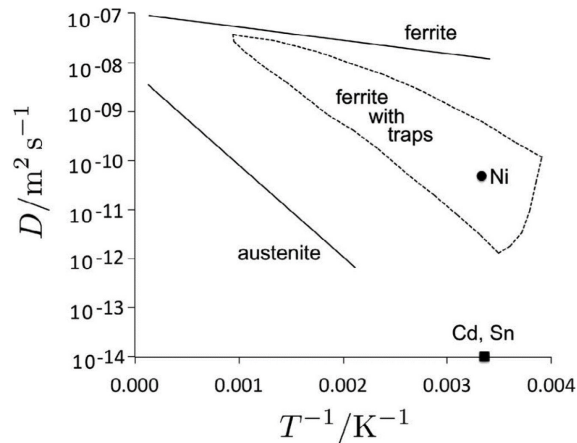
**Abbildung 2.28:** Mögliche Wasserstofffallen in Stählen (schematisch) [133]

Eine Falle ist ein Ort, an dem die Fluchtwahrscheinlichkeit des Wasserstoffatoms niedriger ist als an einem Zwischengitterplatz [26]. Das sogenannte ‚Trapping‘ von Wasserstoff ist thermodynamisch begünstigt, da die Atome in den Fallen eine niedrigere Energie besitzen als im Gitter [10]. Fallen werden – abhängig von der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffdesorption – nach flachem („reversible“) oder tiefem („irreversible“) Charakter klassifiziert [134,135].

Das Trapping erhöht die Wasserstofflöslichkeit im Material signifikant und führt zu einer deutlich höheren Wasserstoffaufnahme als durch das Sieverts’sche Gesetz (3) vorhergesagt [136]. Der getrappte Wasserstoff befindet sich im lokalen Gleichgewicht mit jenem, der im Gitter gelöst ist [137]. Wenn Wasserstoff im Gitter z.B. zu einer Risspitze diffundiert, kann jener aus den Fallen nachrücken [138].

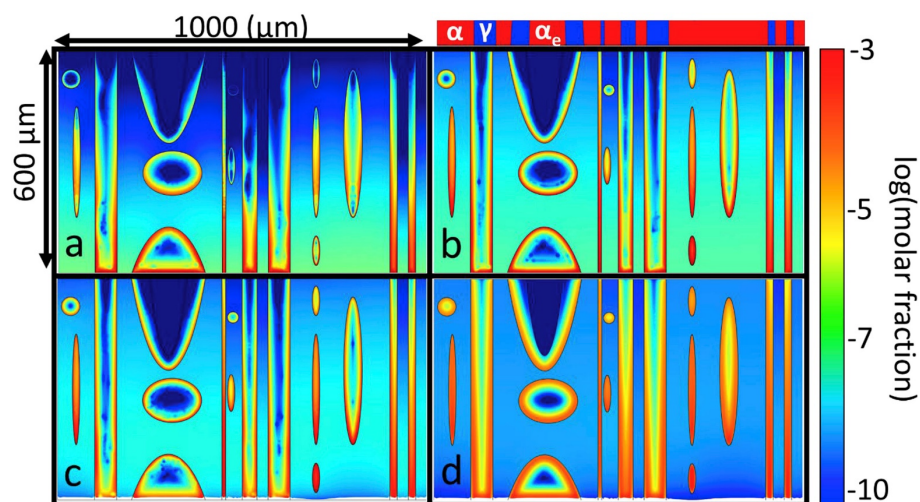
Aufgrund von Fallen kann der örtliche Unterschied in der Wasserstoffkonzentration im bcc- bzw. bct-Gitter („body-centered tetragonal“) einige Größenordnungen betragen, im fcc-Gitter macht der Unterschied oftmals einen Faktor von zwei aus [7].

Wasserstofffallen beeinflussen nicht nur die Aufnahme, sondern auch die Diffusion von Wasserstoff [139]. In Abbildung 2.29 ist ersichtlich, dass Fallen im Ferrit die Diffusion deutlich bremsen.



**Abbildung 2.29:** Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in Ferrit, Austenit sowie Ferrit mit Fallen in Abhängigkeit von der Temperatur [140]

Die Abbildung gibt auch die weithin bekannte Tatsache wieder, dass eine Temperaturerhöhung die Diffusion erheblich beschleunigt. Während die Wasserstofflöslichkeit im Austenit um ein vielfaches höher ist als im Ferrit, verhält sich die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt [141]. In einem Duplexstahl – der bekanntlich beide Phasen enthält – agiert der Austenit als Senke, welche den im angrenzenden Ferrit diffundierenden Wasserstoff regelrecht anzieht und absorbiert [142]. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 2.30 stellen dieses Verhalten sehr anschaulich dar.



**Abbildung 2.30:** Wasserstoffkonzentration im Ferrit ( $\alpha$ ) und Austenit ( $\gamma$ ) einer an der Unterseite beladenen Probe aus Duplexstahl nach a) 2,4 h Beladung, b) 24 h Beladung, c) 24 h Beladung + 3 h Messung und d) 24 h Beladung + 59 h Messung (Simulation). Die Pd-Schicht an der Oberseite ist nicht dargestellt [143]

Die Diffusion entgegen des Konzentrationsgradienten und entlang des Gradienten im chemischen Potential ist als Aufwärtsdiffusion („up-hill diffusion“) bekannt [143]. Dieses Phänomen wurde bereits im Jahr 1949 von *Darken* [144] für Kohlenstoff im Stahl beschrieben.

## 2.2 Schädigungsmechanismen

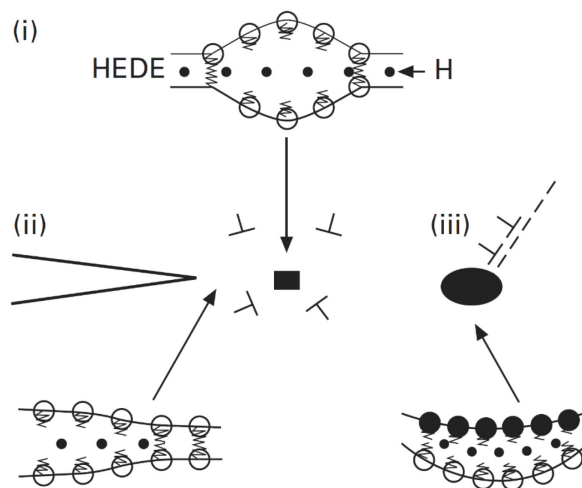
Obwohl die Wasserstoffversprödung von Stählen bereits seit mehr als 145 Jahren erforscht wird, herrscht keine Einigkeit darüber, welcher der zahlreichen, beschriebenen Schädigungsmechanismen allumfassende Gültigkeit besitzt. Dieses Dilemma wird auch weiterhin andauern, da es äußerst unwahrscheinlich ist, dass eine einzige Theorie auf alle wasserstoffinduzierten Versprödungsprozesse anwendbar ist [7]. Die folgenden drei Mechanismen weisen die größte Akzeptanz auf [145]:

- Hydrogen-Enhanced DEcohesion (HEDE)
- Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity (HELP)
- Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE)

### 2.2.1 HEDE

*Pfeil* [146] hat im Jahr 1926 erstmals postuliert, dass Wasserstoff die Kohäsion zwischen den Gitterebenen reduziert. *Troiano* [147] hat die Schwächung der interatomaren Bindungen in Eisen mit der Abgabe des 1s-Elektrons von Wasserstoff an die unvollständige 3d-Unterschale der Eisenatome erklärt. Dadurch kommt es bei ausreichender Belastung zu einer Zugtrennung (Dekohäsion) von Atomen anstatt des ansonsten vorherrschenden Abgleitens [145]. Auch *Oriani* [148] hat maßgeblich zum Verständnis des Mechanismus beigetragen. Abbildung 2.31 zeigt den HEDE-Mechanismus schematisch.

In den meisten Modellen des HEDE-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass ein Materialversagen auftritt, wenn lokal eine kritische Wasserstoffkonzentration erreicht wird [149]. Dies kann – wie aus Abbildung 2.31 hervorgeht – an folgenden Orten der Fall sein [145]: An Spannungskonzentrationen im Gitter vor einer Rissspitze (i), an einer atomar scharfen Rissspitze mit adsorbiertem Wasserstoff (ii) und an einer Partikel-Matrix-Grenzfläche. Um Wasserstoffversprödung zu verhindern, ist es also essenziell, den Wasserstoffgehalt so gering wie möglich zu halten [147].



**Abbildung 2.31:** Schematische Darstellung des HEDE-Mechanismus: Trennung von Metallatomen aufgrund der Schwächung interatomarer Bindungen durch (i) Wasserstoff im Gitter, (ii) adsorbierten Wasserstoff an der Rissspitze und (iii) Wasserstoff an der Partikel-Matrix-Grenzfläche [150]

Obwohl weitgehend Einigkeit darüber herrscht, dass Wasserstoff unter Gleichgewichtsbedingungen eine Verringerung der Bindungsstärke im Gitter bzw. der Kohäsionsenergie der Korngrenzen bewirkt, ist das Ausmaß dieser als Funktion des Wasserstoffgehalts sowie die für die Vorgabe des Risspfads notwendige Größenordnung der Abnahme noch nicht geklärt [151]. Der direkte experimentelle Nachweis des HEDE-Mechanismus ist äußerst schwierig zu erbringen, da es keine Technik gibt, die eine direkte Beobachtung von Ereignissen an Rissspitzen innerhalb des Materials auf atomarer Ebene ermöglicht [145]. Ein möglicher Beweis für die Schwächung der metallischen Bindungen ist jedenfalls die Beobachtung, dass die Anwesenheit von Wasserstoffgas innerhalb der Atomsonde die Feldverdampfung von Eisen deutlich erleichtert [152]. Häufig wird das Fehlen von zähen Merkmalen auf der Bruchfläche, wenn diese mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) bei hohen Vergrößerungen untersucht wird, als Nachweis für HEDE gesehen [153]. Dabei ist jedoch auch möglich, dass durch lokale Plastifizierung erzeugte Grübchen („dimples“) eine Größe unterhalb der Auflösungsgrenze besitzen [145]. Dies wäre typisch für HELP oder AIDE und würde gegen HEDE sprechen.

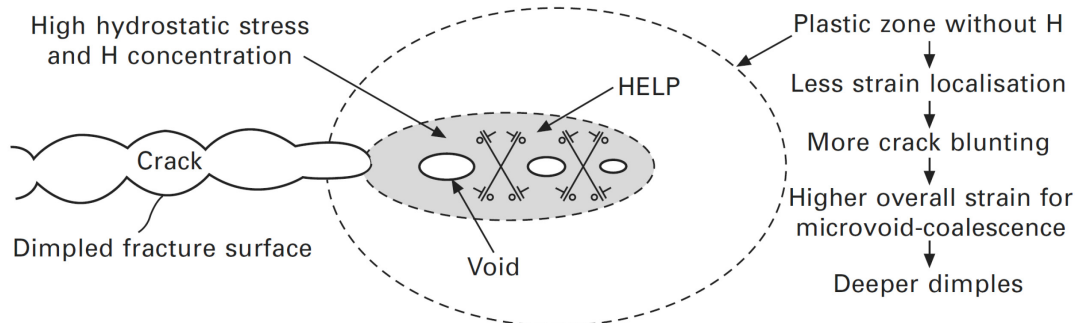
### 2.2.2 HELP

Obwohl die Ausdrücke ‚wasserstoffverstärkte lokale Plastizität‘ und ‚Wasserstoffversprödung‘ gegensätzlicher nicht sein können, wird der HELP-Mechanismus häufig herangezogen. *Beachem* [154] war der erste, der postulierte, dass der im Material gelöste Wasserstoff die Versetzungsbewegung erleichtert. Diese Theorie wurde anschließend von *Birnbaum, Robertson* und *Sofronis* [155,156]

weiterentwickelt und verfeinert. Sie haben den Effekt damit erklärt, dass die Wasserstoffatome die abstoßenden, elastischen Kräfte zwischen Versetzungen und Hindernissen (z.B. andere Versetzungen) abschirmen und damit abschwächen [155,157,158]. Eine verbesserte Versetzungsbeweglichkeit ist die Folge [10].

Da sich der Wasserstoff bevorzugt an der Risspitze ansammelt, erfolgt das unterkritische Risswachstum beim HELP-Mechanismus über einen – im Vergleich zu wasserstofffreien Bedingungen lokal viel stärker begrenzten – Prozess des Zusammenwachsens von Mikrohohlräumen vor der Risspitze („microvoid-coalescence“; MVC) [150]. Die Diffusion von Wasserstoff in die Gebiete vor der Risspitze ist damit entscheidend für das Auftreten des Mechanismus [145]. Aufgrund der lokalen Konzentration der plastischen Verformung ist das makroskopische Bruchverhalten spröde [10]. Eine erhöhte Anzahl an Hohlräumen bewirkt eine Abnahme der Brucheinschnürung [43]. Voraussetzung für die Plastifizierung ist, dass sich die *H*-Atome mit den Versetzungen mitbewegen [157].

Der Risspfad kann – abhängig davon, ob der Wasserstoff innerhalb der Körner oder an deren Grenzen stärker konzentriert ist – transkristallin oder interkristallin sein [150]. In Abbildung 2.32 ist der HELP-Mechanismus schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.32:** Schematische Darstellung des HELP-Mechanismus, der ein lokal stark begrenztes Zusammenwachsen von Mikrohohlräumen („microvoid-coalescence“; MVC) bewirkt [150]

Wasserstoff erhöht die Geschwindigkeit, mit der Versetzungsquellen arbeiten [151] und begünstigt Versetzungsreaktionen, die zur Erzeugung von überschüssigen Leerstellen und Leerstellenkomplexen führen [159]. Da das Spannungsfeld von Stufenversetzungen die Wasserstoffansammlung erheblich fördert, werden diese effektiver abgeschirmt als Schraubenversetzungen [150,160]. Zumal nur die vom Wasserstoff nicht abgeschirmten Schraubenversetzungen quergleiten können, dominiert beim Auftreten von HELP planares Gleiten [150,161–163].

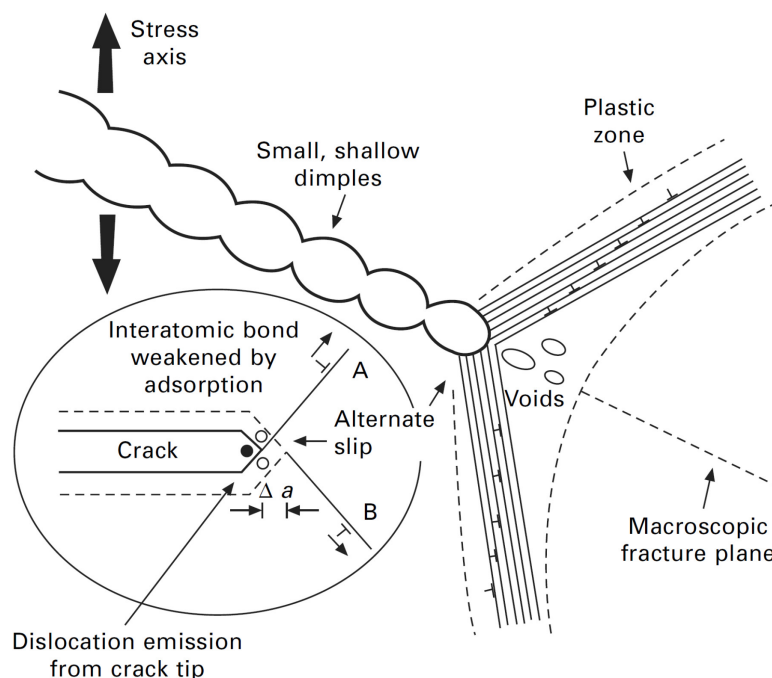
Den Übergang von Kristallebenen-unabhängigen, duktilen Brüchen in inerter Atmosphäre zu Quasi-Spaltbrüchen entlang definierter kristallografischer Ebenen bei im Material gelöstem

Wasserstoff lässt sich mit dem HELP-Mechanismus nicht erklären [150]. Dieses Phänomen ist nur mit HEDE oder AIDE kompatibel.

Abschließend ist anzumerken, dass *Song und Curtin* [164] den Einfluss von Wasserstoff auf Versetzungen in Eisen simuliert haben und zum Schluss gekommen sind, dass die Cottrell-Wolken – welche aus Wasserstoff bestehen und um sich bewegende Versetzungen gebildet werden – die Versetzungsbewegung nicht erleichtern sondern behindern. Sie zweifeln auch die beschriebene Abschirmung der abstoßenden Kräfte zwischen Versetzungen an.

### 2.2.3 AIDE

*Clum* [165] hat im Jahr 1975 vermutet, dass adsorbierter Wasserstoff die Nukleierung von Versetzungen an Oberflächen fördert. Er traf jedoch keine Aussage dazu, auf welche Weise dieser Prozess zur Wasserstoffversprödung führt. Schließlich wurde der AIDE-Mechanismus von *Lynch* aufgrund von Ähnlichkeiten der Abläufe bei Flüssigmetall- und Wasserstoffversprödung vorgeschlagen und kontinuierlich weiterentwickelt [166–171]. Ähnlich zum HELP-Mechanismus verstärkt der Wasserstoff in dieser Theorie die lokale Konzentration plastischer Verformung. Während sich  $H$  beim erstgenannten Mechanismus innerhalb der Matrix befindet, stützt sich der AIDE-Mechanismus im Gegensatz dazu auf an der Oberfläche adsorbierte Wasserstoffatome [10]. Abbildung 2.33 zeigt den Mechanismus schematisch.

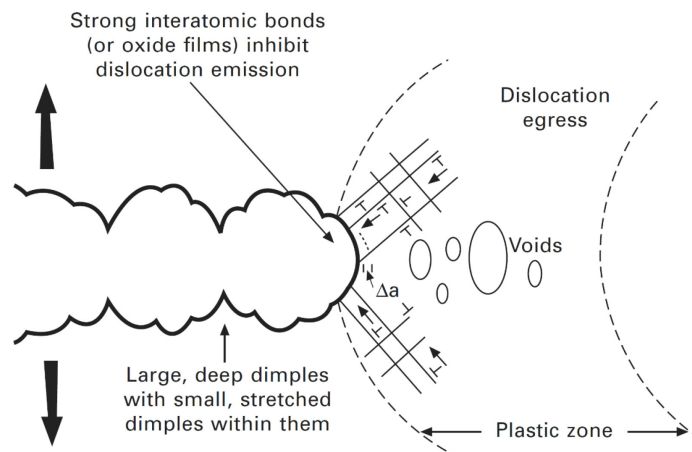


**Abbildung 2.33:** Schematische Darstellung des AIDE-Mechanismus [172]



Der an der Oberfläche in der Risssspitze adsorbierte Wasserstoff schwächt die Bindungen zwischen den Metallatomen. Es kommt zur sogenannten Nukleierung, die aus der gleichzeitigen Bildung eines Versetzungskerns und einer Stufe an der Oberfläche besteht. Die Oberflächenstufe entsteht durch das – aufgrund der geschwächten Bindungen erleichterte – Abscheren der Atome um mehrere Atomlagen. Unter der angelegten Spannung können sich die neu gebildeten Versetzungen leicht von der Risssspitze wegbewegen. Das Risswachstum wird nicht ausschließlich von der Versetzungsemission dominiert, sondern beinhaltet auch Keimbildung und Wachstum von Mikro- bzw. Nanohohlräumen (MVC bzw. NVC). Bei der IHE muss der Wasserstoff aus dem Material zur Risssspitze diffundieren, bei der HEE stammt er aus der Umgebung [145].

In Abbildung 2.34 ist zum Vergleich der Prozess der Rissausbreitung in duktilen Materialien unter inerten Bedingungen (ohne Wasserstoffversprödung) schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.34:** Duktiles Risswachstum in inerter Umgebung: Zusammenwachsen von Riss und Hohlräumen durch Austritt von Versetzungen aus Risssspitzen-nahen Quellen (schematisch) [150]

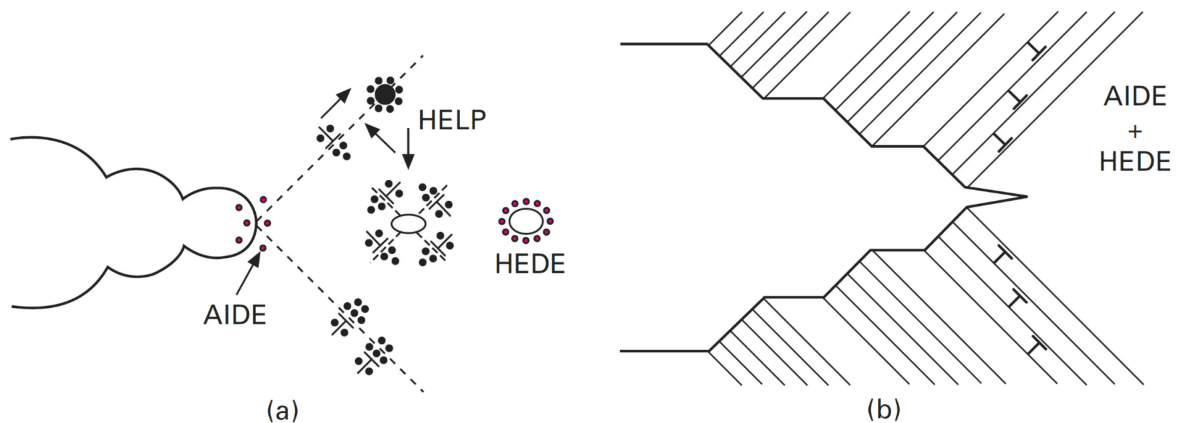
Das duktile Risswachstum ohne Beteiligung von Wasserstoff erfolgt durch Austritt von Versetzungen, die an Quellen in der plastischen Zone vor dem Riss gebildet werden. Eine Versetzungsemission findet an der Risssspitze kaum bis gar nicht statt, da die Bindungen zwischen den Metallatomen bzw. – sofern vorhanden – zwischen Metall- und Sauerstoffatomen stark sind. Nur ein kleiner Teil der Versetzungen, die von Risssspitzen-nahen Quellen ausgehen, schneidet diese ausreichend genau, um einen Rissfortschritt zu erzeugen. Der Großteil der Versetzungen verursacht ein Abstumpfen der Risssspitze oder trägt zur Dehnung vor ihr bei. Es sind sehr große Dehnungen nötig, um ein Risswachstum durch MVC voranzutreiben. Auf der Bruchfläche sind kleine Grübchen zu finden, welche in größere Grübchen eingebettet sind [150].

Im Gegensatz dazu bewirkt die Emission von Versetzungen auf geeigneten Gleitebenen beim AIDE-Mechanismus einen Rissfortschritt und auch eine Rissöffnung. Somit tritt MVC bei geringeren Dehnungen auf, was sich in flacheren Grübchen auf der Bruchfläche widerspiegelt. Der Risspfad kann – abhängig davon, wo Versetzungsemission und Hohlraumbildung leichter auftreten können – inter- oder transkristallin sein [145].

Ein Argument gegen den AIDE-Mechanismus ist, dass die starke Ähnlichkeit der Bruchflächenmerkmale von Flüssigmetall- und Wasserstoffversprödung nicht zwingend auch auf denselben Schädigungsprozess schließen lassen muss [10]. Ähnliche Merkmale auf der Bruchfläche müssen nicht immer automatisch das Produkt ähnlicher Mechanismen sein [173,174]. Zudem kann sich die Mikrostruktur unter einem bestimmten Belastungszustand ändern und eine Selbstorganisation von Versetzungsstrukturen auftreten [151]. Diese Faktoren würden sich auf die Bruchflächen auswirken, welche zur Begründung des AIDE-Mechanismus herangezogen werden [10]. *Song und Curtin* [175] widersprechen darüber hinaus der These, dass Wasserstoff die Emission von Versetzungen fördert.

#### 2.2.4 Zusammenspiel der Schädigungsmechanismen

In der Praxis ist auch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Mechanismen denkbar [145]. Abbildung 2.35 zeigt mögliche Kombinationen von Mechanismen.



**Abbildung 2.35:** Schematische Illustrationen hybrider Schädigungsmechanismen: a) AIDE mit Beiträgen von HELP sowie HEDE; b) AIDE und HEDE wechseln sich ab [150]

Versetzungen, welche durch AIDE an der Risspitze gebildet werden, können sich dank HELP leichter von dieser wegbewegen, wodurch wiederum die abstoßende Kraft auf nachfolgende, neu zu bildende Versetzungen verringert wird. Wie in Abbildung 2.35 a) dargestellt, könnte das Risswachstum bei AIDE

beschleunigt werden, indem es durch HELP zur Hohlrumbildung an Schnittpunkten von Gleitbändern kommt oder durch HEDE die Partikel-Matrix-Grenzfläche gespalten wird [145].

Abbildung 2.35 b) zeigt das sequentielle Auftreten von AIDE und HEDE: AIDE tritt solange auf, bis die abstoßende Kraft der emittierten Versetzungen so groß wird, dass der Riss mittels HEDE wächst, sich die Rissspitze damit vom Spannungsfeld der Versetzungen entfernt und der AIDE-Mechanismus erneut startet [145]. Dieser Prozess könnte Rissspitzen mit kleinem Öffnungswinkel und ohne vorgelagerte Hohlrumbildung erklären [150,176,177].

Der dominierende Mechanismus ist für jeden Bruchmodus – welcher wiederum von Material, Wärmebehandlung, Festigkeit, Testbedingungen und weiteren Variablen abhängt – ein anderer. Der AIDE-MVC-Prozess überwiegt bei mit Mikro-Grübchen übersäten Bruchflächen entlang transkristalliner und interkristalliner Pfade in Stählen sowie bei spaltbruchartigen Flächen mit Nano-Grübchen. HEDE dominiert, wenn Brüche spröde und interkristallin verlaufen, besonders wenn zusätzlich versprödende Ausscheidungen an den Korngrenzen vorhanden sind. HELP leistet einen signifikanten Beitrag zu Gleitbandbrüchen [170]. Der zeitliche Ablauf beim Zusammenspiel von Schädigungsmechanismen ähnelt oftmals dem Henne-Ei-Problem: Welcher Mechanismus das Material zuerst schädigt, lässt sich nicht immer mit absoluter Gewissheit sagen [178].

Betreffend weiterführender Informationen zu relativen Anteilen der Schädigungsmechanismen an den verschiedenen Brucharten sei auf die äußerst detaillierte Übersichtsarbeit von *Lynch* verwiesen [145].

## **2.3 Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung**

Zahlreiche Faktoren können die Empfindlichkeit eines Stahls gegenüber Wasserstoffversprödung beeinflussen. Der Aufbau des Gefüges und die Festigkeit gehören zu den bekanntesten Einflüssen. Diese und einige weitere ausgewählte Einflussgrößen werden im Folgenden erläutert.

### **2.3.1 Einfluss des Gefüges auf die Wasserstoffversprödung**

Die Wasserstoffversprödung von Stählen wird maßgeblich von deren Mikrostruktur bestimmt [179]. Wie bereits in Abschnitt 2.1.6 erläutert, enthält das Gefüge verschiedene Wasserstofffallen, welche für das Ausmaß der Wasserstoffaufnahme sowie die Geschwindigkeit der Diffusion verantwortlich sind [180]. Flache Fallen können den für die Einleitung eines Risses in einem belasteten Bereich notwendigen, diffusionsfähigen Wasserstoff bereitstellen [181]. Homogen verteilte, tiefe Fallen

können – vor allem, wenn nur eine begrenzte Menge an Wasserstoff vorhanden ist – die Empfindlichkeit von Stahl gegenüber Wasserstoffversprödung deutlich reduzieren [153,182].

Im Allgemeinen weist angelassener Martensit eine gute Beständigkeit gegen Spannungsrissskorrosion in  $H_2S$ -hältigen Medien und damit auch gegen Wasserstoffversprödung auf [183,184]. Plattenmartensit ist wesentlich empfindlicher als Lattenmartensit [145]. Nicht angelassener Martensit ist im Gefüge – aufgrund seiner Anfälligkeit auf Wasserstoffversprödung – tunlichst zu vermeiden [180]. Die API 5CT [39] schreibt für hochfeste, sauergasbeständige Leitungsstähle einen Martensitanteil von mindestens 95 % vor. Unterer Bainit ist unter gewissen Umständen unempfindlicher gegenüber Wasserstoffversprödung als angelassener Martensit [185]. Ein möglicher Grund dafür ist die unterschiedliche Verteilung der Carbide: Im Martensit befinden sich diese eher an den Grenzen der ehemaligen Austenitkörner, im unteren Bainit innerhalb der Latten [179].

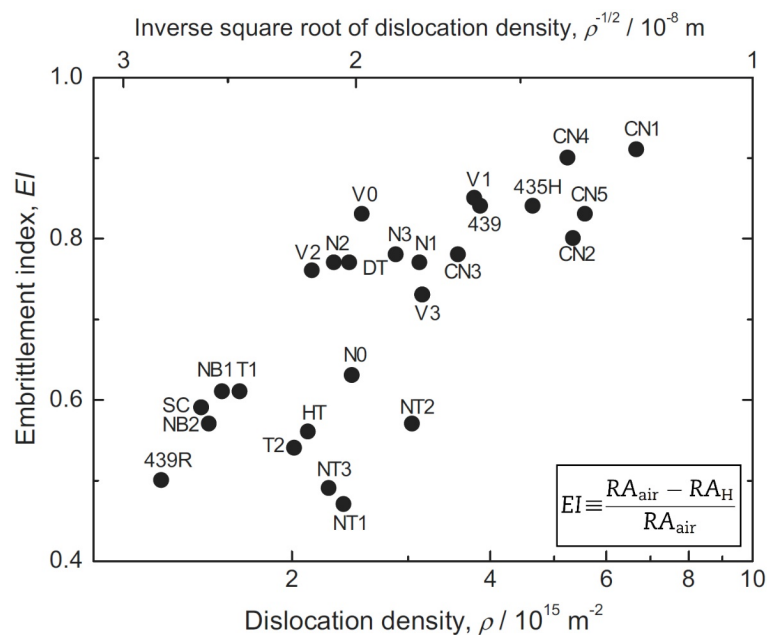
Wie Perlit in Bezug auf die Anfälligkeit gegenüber Wasserstoffversprödung einzuordnen ist, hängt sehr stark vom Gefüge ab. *Kim et al.* [186] haben durch unterschiedliche thermomechanische Behandlung derselben Legierung hochfeste Stähle mit perlitischem und martensitischem Gefüge von gleicher Festigkeit hergestellt. Obwohl der perlitische Stahl bei gleicher Beladung aufgrund einer höheren Fallendichte deutlich mehr Wasserstoff absorbiert hat als der angelassene Martensit, wies er eine höhere Versprödungsbeständigkeit auf. Aus einer Veröffentlichung von *Hara et al.* [187] geht hingegen hervor, dass Bainit einen höheren Wert für den kritischen Wasserstoffgehalt besitzt als Perlit. Die in der Literatur berichteten Werte für den Wasserstoffgehalt von Perlit im Vergleich zu Martensit sind mit Vorsicht zu genießen, da beim Martensit – aufgrund der um ca. zwei Größenordnungen schnelleren Diffusion [186] – eine größere Menge des Wasserstoffs in der Zeit zwischen Beladung und Start der Messung effundieren kann [188].

Die Wasserstoffaufnahme von Perlit variiert aufgrund unterschiedlicher Phasenmorphologien beträchtlich: Durch eine Wärmebehandlung eingeformter, rundlicher Zementit trappt aufgrund der kleineren Oberfläche weniger Wasserstoff als die plattenförmige Ausgangsgeometrie [189]. Hochverformtes, perlitisches Gefüge ist trotz höchster Festigkeit nicht sehr anfällig auf Wasserstoffversprödung, da die Vielzahl der Grenzflächen und der – aufgrund von durchlaufenden Versetzungen – an Leerstellen reiche Zementit den diffusionsfähigen Wasserstoff verlässlich trappen [190]. Der Anteil an Ferrit/Zementit-Grenzflächen spielt demnach eine entscheidende Rolle für das Trapping-Verhalten.

Ein durch den Walzprozess gebändertes Gefüge ist besonders anfällig auf Wasserstoffversprödung [191]. Kerben verstärken den Einfluss der Textur zusätzlich [192]. Nachfolgend wird der Einfluss weiterer Gefügebestandteile und Eigenschaften diskutiert.

## Versetzungen

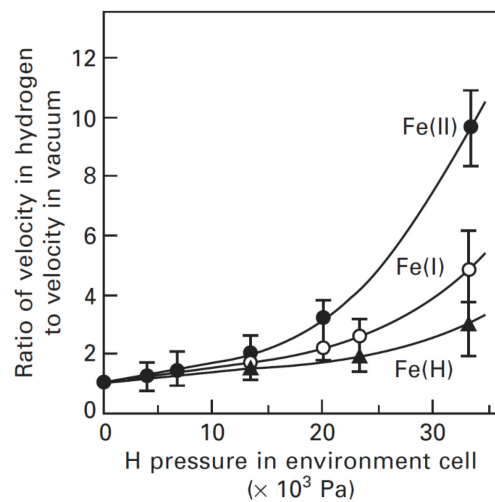
Versetzungen werden durch Kaltverformung von Stahl in dessen Gefüge eingebracht. Mit zunehmender plastischer Verformung steigt die Versetzungsdichte und damit die Anzahl der Wasserstofffallen [193]. Folglich werden Wasserstoffaufnahme und Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung erhöht [40,42,43,189,193–197]. Abbildung 2.36 zeigt den Einfluss der Versetzungsdichte auf die Wasserstoffversprödung bei verschiedenen bainitischen und martensitischen hochfesten Stählen.



**Abbildung 2.36:** Wasserstoffversprödungsindex verschiedener bainitischer und martensitischer hochfester Stähle in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte [198]

Wie bereits für den Schädigungsmechanismus HELP erläutert und nun in Abbildung 2.37 dargestellt, erhöht Wasserstoff die Geschwindigkeit, mit der sich Versetzungen in Eisen bewegen [199].

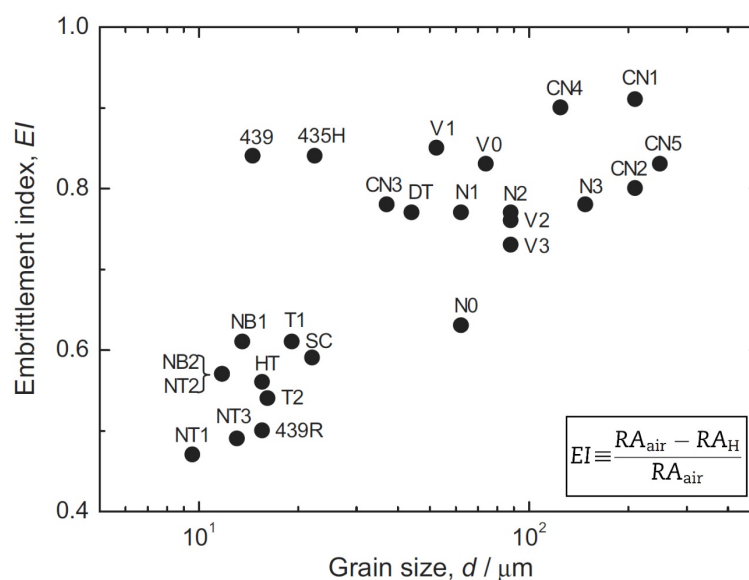
Bei mechanischen Tests zur umgebungsbedingten Wasserstoffversprödung (HEE) ist der Transport von Wasserstoff durch sich bewegende Versetzungen der wichtigste Transportmechanismus, da er deutlich schneller als die Diffusion abläuft [14,194,200].



**Abbildung 2.37:** Einfluss von Wasserstoff auf die Geschwindigkeit von Versetzungen in Eisen. Fe(H) besitzt den niedrigsten Kohlenstoffgehalt, Fe(II) den höchsten [201]

### Korngröße

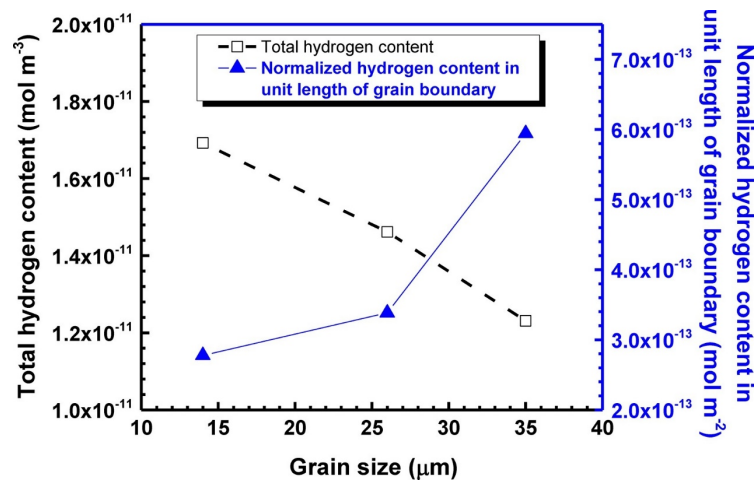
Kornfeinung ist ein geeignetes Mittel, um die Empfindlichkeit eines Stahls gegenüber Wasserstoffversprödung zu reduzieren [197,198,202–204]. Abbildung 2.38 zeigt den Einfluss der Korngröße auf die Wasserstoffversprödung bei verschiedenen bainitischen und martensitischen hochfesten Stählen.



**Abbildung 2.38:** Wasserstoffversprödungsindex verschiedener bainitischer und martensitischer hochfester Stähle in Abhängigkeit von der Korngröße [198]

Die größere Anzahl an Grenzflächen reduziert die Mobilität von Wasserstoff im Material [204] und erhöht dessen Wasserstoffabsorptionskapazität [197]. Da sich der diffusionsfähige Wasserstoff gleichmäßig auf die große Zahl der Grenzflächen verteilt, kommt es trotz des – durch die Kornfeinung – höheren Gesamtwasserstoffgehalts zu einer Reduktion der Anfälligkeit auf Wasserstoffversprödung [202].

In Abbildung 2.39 ist der Gesamtwasserstoffgehalt sowie der normierte Wasserstoffgehalt pro Einheitslänge Korngrenze im ferritisch-perlitischen Stahl API 2W Grade 60 in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Ein größeres Korn bedeutet also eine steigende Korngrenzenbelegung mit Wasserstoff.



**Abbildung 2.39:** Gesamtwasserstoffgehalt und normierter Wasserstoffgehalt pro Einheitslänge Korngrenze im ferritisch-perlitischen Stahl API 2W Grade 60 in Abhängigkeit von der Korngröße [202]

*Michler und Naumann* [205] kommen zum Schluss, dass die Korngröße nicht der Hauptfaktor ist, welcher die Empfindlichkeit gegenüber HEE bestimmt. Andere Phänomene, wie z.B. eine aufgrund variierender Wärmebehandlungen unterschiedlich stark ausgeprägte Segregation von Verunreinigungen an den Korngrenzen, können den Einfluss der Korngröße überlagern [205,206].

### Korngrenzen

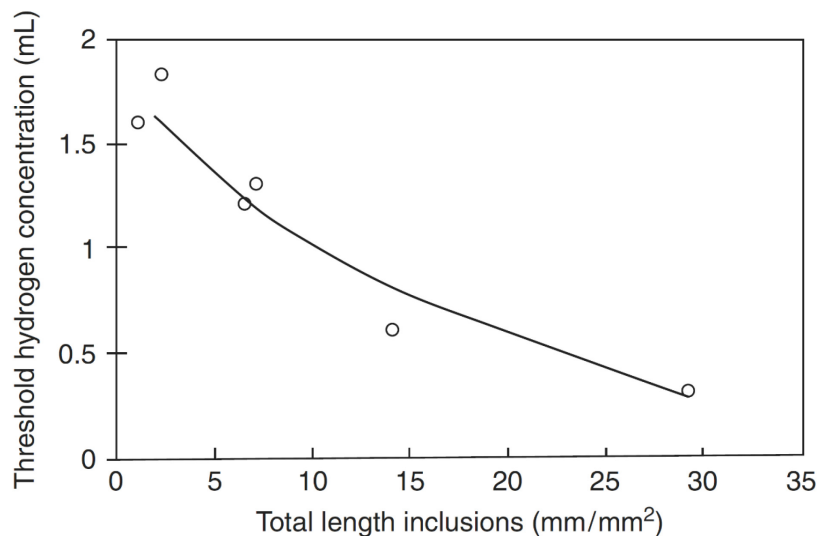
Aufgrund ihres Einflusses auf das Trapping-Verhalten und die Diffusion können Korngrenzen die Empfindlichkeit von Stählen gegenüber Wasserstoffversprödung sowohl positiv als auch negativ beeinflussen [10]. Modifizierungen der Korngrenzen („grain boundary engineering“) können angewendet werden, um die Empfindlichkeit zu reduzieren [205]. Ein großer Anteil von Korngrenzen

mit einer hohen Zahl an Koinzidenzpunkten gilt als besonders günstig für die Beständigkeit von Stählen gegen Wasserstoffversprödung [207,208].

In Vergütungsstählen treten wasserstoffinduzierte Risse meist entlang ehemaliger Austenitkorgrenzen auf. Verantwortlich dafür sind Elemente, welche den Zusammenhalt der Korgrenzen schwächen. Neben Wasserstoff zählen auch Phosphor und Schwefel zu diesen ‚Schädlingen‘ [209].

### Einschlüsse

Wasserstoffinduzierte Risse in Stahl gehen sehr oft von Einschlüssen aus, etwa von Mangansulfiden ( $MnS$ ), Aluminiumoxiden, Titanoxiden und Eisencarbiden [210–212]. Dabei sind besonders planare sowie langgezogene Einschlüsse, wie z.B. längliche  $MnS$ , von Bedeutung [213,214]. Diese sind hauptsächlich in der Seigerungszone zu finden und trappen sehr viel Wasserstoff [215]. Abbildung 2.40 zeigt den Einfluss der aufsummierten Länge der Einschlüsse auf den kritischen Wasserstoffgehalt.



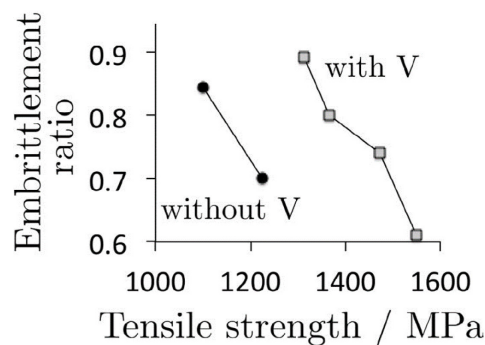
**Abbildung 2.40:** Kritischer Wasserstoffgehalt für die wasserstoffinduzierte Rissbildung in Abhängigkeit von der aufsummierten Länge der Einschlüsse [213]

Je niedriger der Volumenanteil der Einschlüsse ist, desto besser ist die Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung [213]. *Laureys et al.* [216] haben bei wasserstoffbeladenen Stählen mit einer geringeren Anzahl an  $MnS$  weniger, aber dafür längere Risse beobachtet. Die negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften eines Bauteils könnten dadurch also auch größer sein als bei einem Stahl mit mehr  $MnS$ .



## Ausscheidungen

Mit  $Ti$ ,  $V$  und  $Nb$  mikrolegierte martensitische Stähle scheiden bei der Wärmebehandlung gleichmäßig verteilte, feine Carbide und/oder Nitride aus [179]. Die Ausscheidungen sind Wasserstofffallen, erhöhen also die Wasserstoffaufnahme und bremsen die Diffusion [139,179]. Ihre Morphologie hängt stark von den Anlassbedingungen ab und die Wirkung auf die Wasserstoffversprödung kann viele Gesichter haben [179]. In Abbildung 2.41 ist der Einfluss von Vanadium auf die wasserstoffinduzierte Rissbildung in hochfesten Stählen dargestellt.

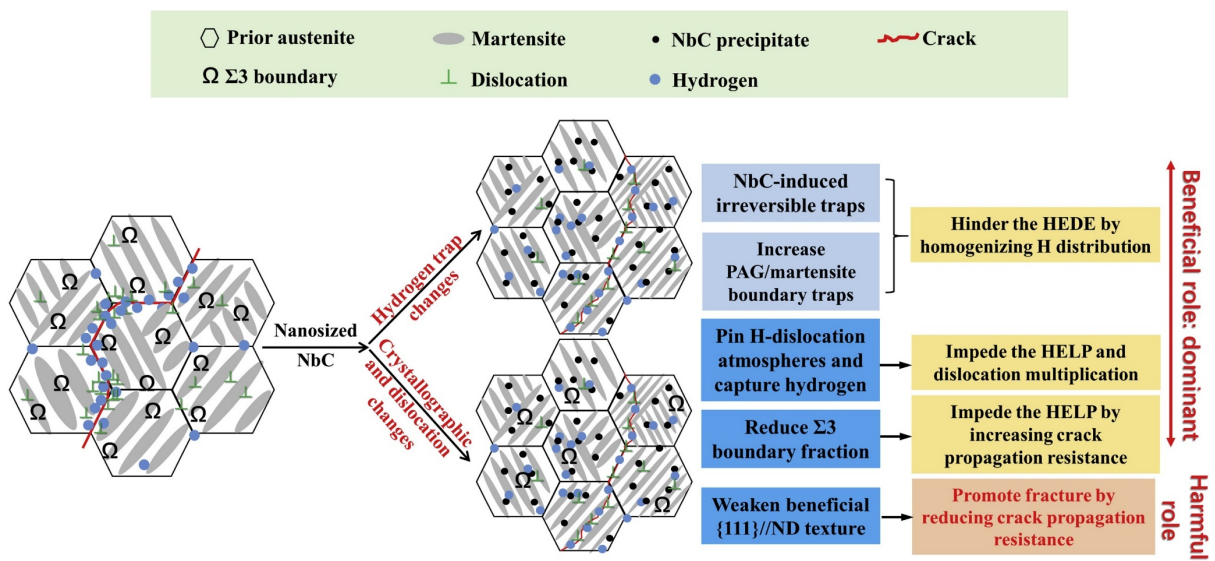


**Abbildung 2.41:** Einfluss von Vanadium auf die wasserstoffinduzierte, verzögerter Rissbildung in Bolzenstählen mit verschiedenen Festigkeiten. Je höher der Versprödungsindex (hier als ‚embrittlement ratio‘ bezeichnet) ist, desto beständiger ist der Stahl gegenüber Wasserstoffversprödung [140]

Die Vanadiumcarbide fangen den ansonsten diffusionsfähigen Wasserstoff ein, was sich in einer verlangsamten effektiven Diffusion sowie einer reduzierten Versprödungsneigung widerspiegelt [140], da sich dieser nicht mehr so stark an Orten potentieller Rissausgänge anreichern kann [217]. Die Kohärenz der Ausscheidungen mit dem Gitter ist für das Trapping-Verhalten entscheidend, da zur nachhaltigen Bindung des Wasserstoffs ein Spannungsfeld nötig ist [218]. Zudem ist eine feine, gleichmäßige Verteilung der Carbide essenziell [219,220]. Eine spezielle Wärmebehandlung („multi-stage heat treatment“) kombiniert die positiven Effekte von Kornfeinung und Ausscheidungen [221].

*Mendibide und Sourmail* [222] konnten bei ihren Untersuchungen eine leicht positive Wirkung von Vanadiumcarbiden und eine vergleichsweise deutlich stärker positive Wirkung von Niobcarbiden auf die SRK-Beständigkeit hochfester Stähle in  $H_2S$ -hältigen Medien feststellen.

Auch *Zhang et al.* [223] haben sich mit dem Einfluss von  $NbC$ -Ausscheidungen auf das Wasserstoffversprödungsverhalten martensitischer Stähle beschäftigt und sowohl positive als auch negative Effekte festgestellt. Abbildung 2.42 zeigt die verschiedenen Auswirkungen schematisch.

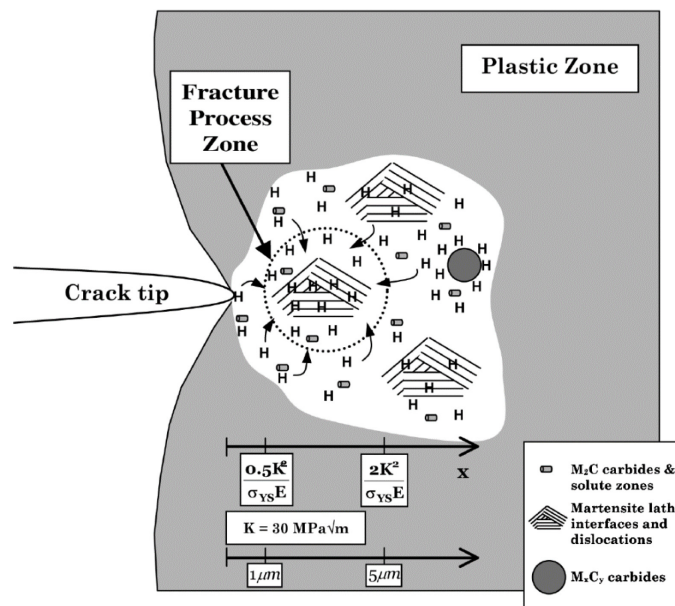


**Abbildung 2.42:** Einfluss von Niobcarbid-Ausscheidungen auf das Wasserstoffversprödungsverhalten martensitischer Stähle. PAG = ‚prior austenite grain‘ [223]

Die Autoren gehen von einem Zusammenspiel der Mechanismen HEDE und HELP aus. Die feinen  $\text{NbC}$  trappen den Wasserstoff irreversibel und bewirken gemeinsam mit der größeren Anzahl ehemaliger Austenitkorn Grenzen dessen gleichmäßigere Verteilung. HEDE wird dadurch reduziert. Das Pinnen der Versetzungen – welche Wasserstoff transportieren können – und die Verringerung des Anteils der  $\Sigma 3$ -Korn Grenzen wirken HELP entgegen. Auch wenn zum Teil der Risswiderstand reduziert wird, überwiegen die positiven Effekte des Mikrolegierens mit  $\text{Nb}$  klar [223].

*Jin et al.* [224] berichten von einer schädlichen Wirkung feiner  $(\text{Ti}, \text{Mo})$ -Anlasscarbide auf die Beständigkeit von  $\text{Cr-Mo}$ -legierten Vergütungsstählen gegenüber Wasserstoffversprödung. Sie erklären den Effekt damit, dass die Ausscheidungen flache Fallen sind, bei der Wasserstoffbelastung viel  $\text{H}$  trappen und danach das Gitter kontinuierlich mit diffusionsfähigem  $\text{H}$  versorgen.

*Thomas et al.* [181] haben die Wasserstoffversprödung eines ultrahochfesten Stahls („ultrahigh-strength steel“; UHSS) untersucht. Als Hauptursachen für die Empfindlichkeit des martensitischen Stahls gegenüber transkristalliner IHE benennen sie die sehr hohe Spannung an der Risspitze, welche ein relativ kleines Volumen mit vielen wasserstoffempfindlichen Martensitgrenzflächen betrifft, sowie die hohe Dichte gleichmäßig verteilter, festigkeitssteigernder  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_2\text{C}$ -Ausscheidungen, die ein Reservoir an reversibel getrapptem  $\text{H}$  beherbergen. Die Carbide ermöglichen die Versorgung ungünstig ausgerichteter Martensitgrenzflächen und Spaltebenen vor der Risspitze mit Wasserstoff [181]. Der Ablauf ist in Abbildung 2.43 schematisch dargestellt.



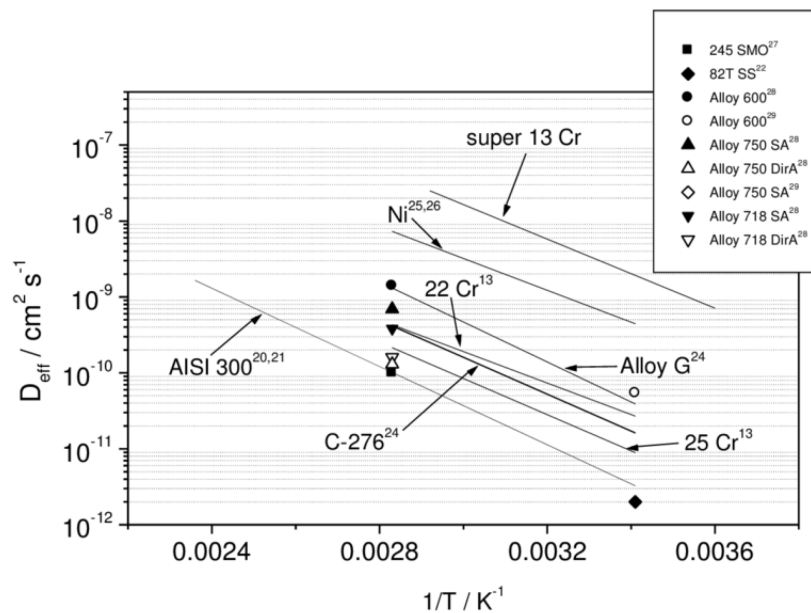
**Abbildung 2.43:** Ablauf der IHE bei einem ultrahochfesten, martensitischen Stahl (schematisch) [181]

Depover und Verbeken [225] haben den Einfluss von Titancarbid auf das Trapping-Verhalten und die Wasserstoffversprödung von martensitischem Stahl untersucht. Proben mit einer größeren Anzahl von  $TiC$  konnten mehr Wasserstoff immobilisieren und waren besser beständig gegen wasserstoffinduzierten Duktilitätsverlust. Es haben jedoch nur Ausscheidungen bis zu einer Größe von 70 nm Wasserstoff getrappt, was die Wichtigkeit unterstreicht, dass diese in möglichst feiner Verteilung vorliegen sollten.

Die als tiefe Wasserstofffallen wirksamen Ausscheidungen sind nur unter jenen Beladungsbedingungen nützlich, bei denen die Sättigung nicht erreicht wird [225,226].

### Diffusion

Wie bereits diskutiert, bestimmt das Gefüge mit den darin enthaltenen Wasserstofffallen die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im Material. Aufgrund der Ferrit/Zementit-Grenzflächen ist die Wasserstoffdiffusion im Perlit um rund zwei Größenordnungen langsamer als im angelassenen Martensit [186]. Bei Schäden, die auf den HEDE-Mechanismus zurückzuführen sind, ist die Geschwindigkeit des Risswachstums meist direkt proportional zu jener der Diffusion [7]. Die langsame Diffusion von Wasserstoff in austenitischen, chemisch beständigen Stählen ist einer der Gründe für deren gute Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung [227]. Abbildung 2.44 zeigt die effektive Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in verschiedenen korrosionsbeständigen Legierungen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.



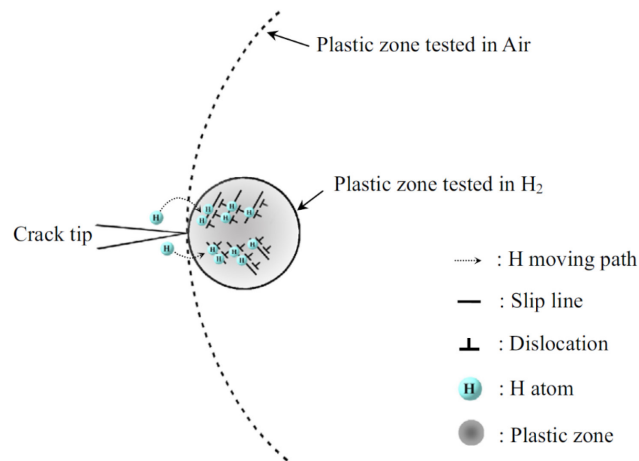
**Abbildung 2.44:** Temperaturabhängigkeit der effektiven Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in verschiedenen korrosionsbeständigen Legierungen [228]

Ganz besonders tritt in diesem Diagramm der große Unterschied im Diffusionskoeffizienten zwischen dem martensitischen Super 13Cr Stahl und den austenitischen Edelstählen der 300er Serie hervor. Der ferritisch-austenitische Duplexstahl 2205 (22 Cr) liegt zwischen den beiden, aber näher an den austenitischen Stählen.

Für weiterführende Informationen betreffend der Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit vom Gefüge sei auf die Dissertation von Siegl [229] verwiesen.

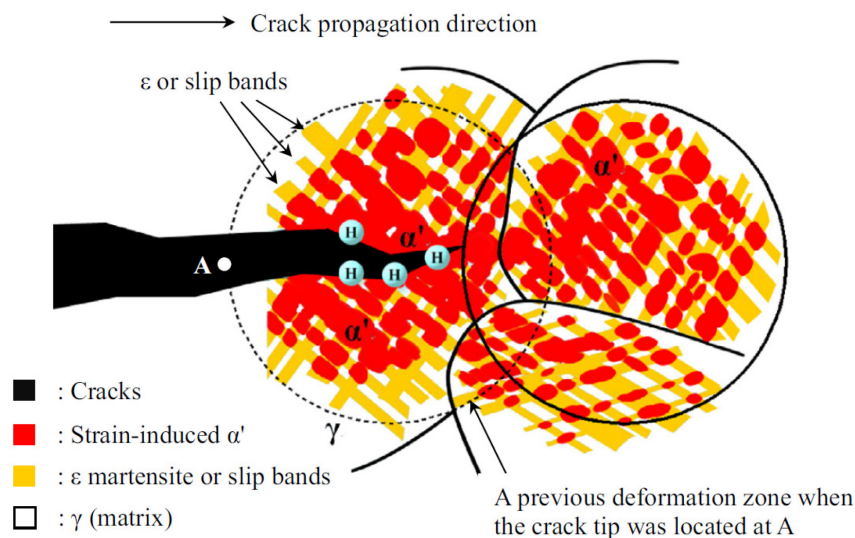
### Verformungsmartensit

Die Stabilität austenitischer, chemisch beständiger Stähle gegenüber martensitischer Umwandlung ist ein entscheidender Faktor für deren Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung [179]. Während der stabilisierte 310S in den von Han *et al.* [230] durchgeführten Zugversuchen unter 10 bar  $H_2$  bei tiefen Temperaturen keine Wasserstoffversprödung zeigte, konnten sie den negativen Einfluss der verformungsinduzierten Bildung von  $\alpha'$ -Martensit bei den metastabilen Stählen 304 und 316 klar nachweisen. Auch Lai *et al.* [231] berichten von einer Unempfindlichkeit von 310S gegenüber Wasserstoffversprödung aufgrund ausbleibender Martensitbildung. Verformungsmartensit erleichtert die Wasserstoffaufnahme aus der Umgebung in die Oberfläche und dient als Pfad für beschleunigte Diffusion, was zu einer gesteigerten Versorgung der Risspitze mit  $H$  samt daraus resultierendem angekurbeltem Risswachstum führt [195]. In Abbildung 2.45 ist der Vergleich der plastischen Zone vor der Risspitze einer in  $H_2$  getesteten Probe aus 304L mit jener an Luft dargestellt.



**Abbildung 2.45:** Vergleich der plastischen Zone vor der Risspitze einer in  $H_2$  getesteten Zugprobe aus 304L mit jener an Luft (schematisch) [231]

Der Wasserstoff bewirkt eine starke Lokalisierung der plastischen Verformung, was wiederum die Bildung von verformungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit fördert und damit einen autokatalytischen Prozess in Gang setzt [231]. Abbildung 2.46 zeigt die Entstehung von verformungsinduziertem Martensit in der plastischen Zone und die Verlagerung dieser im Zuge der wasserstoffinduzierten Rissausbreitung.

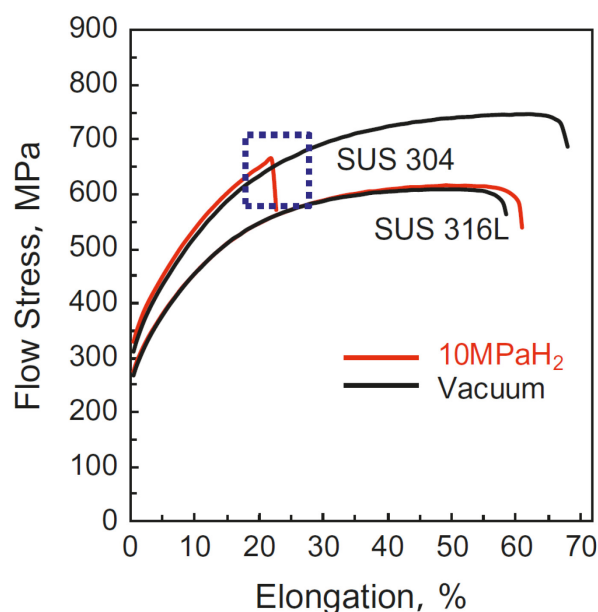


**Abbildung 2.46:** Verlagerung der plastischen Zone im Zuge der wasserstoffinduzierten Rissausbreitung in 304L (schematisch) [231]

Die Diffusion von Wasserstoff ist in  $\alpha'$ -Martensit (bct) deutlich schneller als in  $\epsilon$ -Martensit (hcp) oder  $\gamma$  (Austenit, fcc) [231,232]. Die verbesserte Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung haben modifizierte, austenitische Stähle (z.B. 310) dem gesteigerten Anteil sowie der erhöhten Stabilität von  $\epsilon$ -Martensit zu verdanken [231,233,234].

Bei einer Kaltverformung – die bekanntlich die wichtigste Möglichkeit zur Festigkeitssteigerung metastabiler, austenitischer Edelmstähle darstellt – kann der Verformungsmartensit bereits vor dem Bauteileinsatz im Gefüge vorliegen. Da dieser Gefügebestandteil experimentell deutlich einfacher nachweisbar ist als die ebenfalls im Zuge der Kaltverformung entstehenden Versetzungen, wird in der Literatur ein wasserstoffbedingtes Versagen von kaltverformten, metastabilen austenitischen Stählen mit niedrigem *Ni*-Gehalt oftmals auch fälschlicherweise auf die  $\gamma$ - $\alpha'$ -Umwandlung zurückgeführt [194].

In Abbildung 2.47 ist das unterschiedliche Verhalten von wasserstoffbeladenen Proben aus 304 und 316L im Zugversuch im Vergleich zu jenem unbeladener Proben dargestellt.



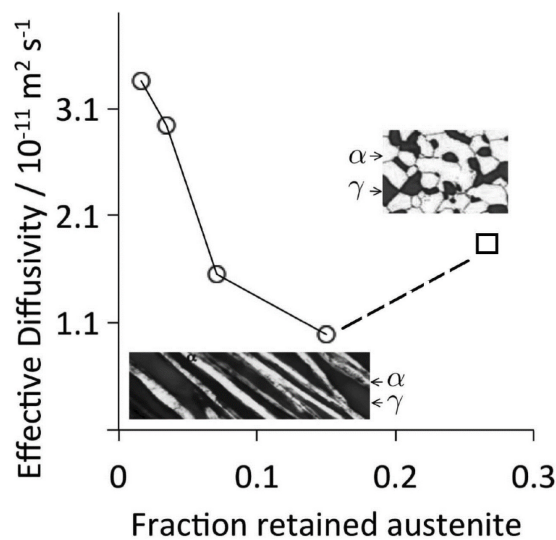
**Abbildung 2.47:** Spannungs-Dehnungs-Kurven von 304 und 316L nach 200 h Beladung in 100 bar H<sub>2</sub> bei 400 °C (30 ppm bis 35 ppm H) im Vergleich zur Auslagerung in Vakuum (1 ppm H) [235]

*Hatano et al.* [235] haben im Umfeld der Bruchfläche der beladenen 304-Probe keinen  $\alpha'$ -Martensit beobachtet. Stattdessen dürfte eine Lokalisierung der plastischen Verformung zum früheren Versagen geführt haben. Die Autoren berichten von einer von Stapelfehlern und  $\epsilon$ -Martensit dominierten Verformungsstruktur beim 304, die beim 316L nicht festgestellt wurde. Die Bildung und das Clustering von Leerstellen aufgrund von Wechselwirkungen der – durch Wasserstoff mobileren – Versetzungen hat ihrer Ansicht nach zum Versagen des 304 durch den sogenannten HESIV-Mechanismus (,hydrogen-enhanced strain-induced vacancy mechanism') geführt [235].

*Kim et al.* [236] kommen zum Schluss, dass verformungsinduzierter Martensit die Duktilität von unbeladenem 304 erhöht. Wasserstoff würde der Martensitbildung entgegenwirken und deshalb zu einem spröden Verhalten führen.

## Restaustenit

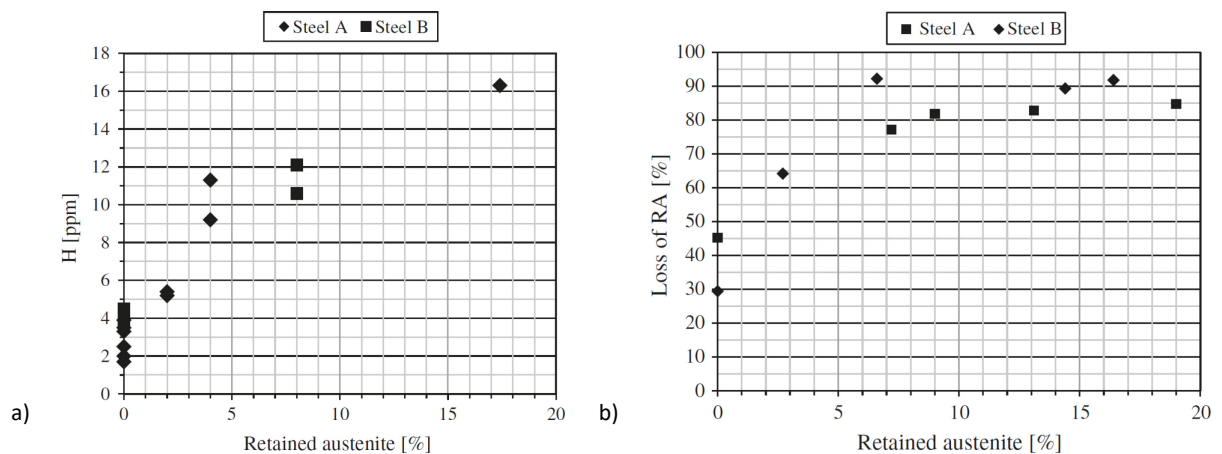
Restaustenit wirkt im Gefüge aufgrund der hohen Löslichkeit, der langsamen Diffusion und dem starken Trapping an der  $\gamma/\alpha$ -Grenzfläche [141] als starke Wasserstoffsенke [140]. Er reduziert deshalb die effektive Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Stahl [237,238]. Wenn ferritische Bereiche vollständig von Restaustenit umgeben sind, fällt diese Reduktion besonders groß aus [239]. Abbildung 2.48 zeigt den Verlauf des effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in nanostrukturiertem Bainit in Abhängigkeit vom Restaustenitgehalt und vergleicht ihn mit jenem in herkömmlichem Duplexstahl.



**Abbildung 2.48:** Effektiver Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in nanostrukturiertem Bainit (o) und Duplexstahl (□) in Abhängigkeit vom Austenitanteil [140]

Die sogenannte Perkolationschwelle („percolation threshold“) für nanostrukturierten Bainit liegt bei einem Austenitanteil von rund 10 % [237]. Ab diesem Wert sind die ferritischen Bereiche vollständig von Austenit umgeben und der effektive Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im Werkstoff ist signifikant reduziert [140]. Auch wenn Ferrit nicht vollständig von Austenit umgeben ist, ist aufgrund des verschlungenen ferritischen Pfads durch das Material eine verlangsamte Diffusion feststellbar [140], wie sich am Beispiel Duplexstahl mit einer um den Faktor von rund zwei verringerten Diffusionsgeschwindigkeit zeigt [141].

Restaustenit wirkt sich nicht nur auf die Diffusion von Wasserstoff im Stahl aus, sondern auch auf die Löslichkeit [138,214]. In Abbildung 2.49 ist der Einfluss des Restaustenitgehalts auf den Wasserstoffgehalt sowie die Abnahme der Bruchdehnung kathodisch beladener Proben aus Super 13Cr dargestellt.



**Abbildung 2.49:** Einfluss des Restaustenitgehalts auf a) den Wasserstoffgehalt und b) die Abnahme der Brucheinschnürung von Super 13Cr („supermartensitic stainless steel“): a) 6 Tage kathodische Beladung in 3,5 % NaCl-Lösung bei  $-1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (Sättigung) und b) 7 Wochen Polarisierung mittels Al-Opferanoden in 3,5 % NaCl-Lösung bei rund  $-1065 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  (praxisnah; Wasserstoffgehalt vergleichbar zu kathodischer Beladung) [138]

Wie in Abbildung 2.49 a) klar erkennbar ist, führt ein größerer Anteil an Restaustenit im Gefüge zu einem höheren Wasserstoffgehalt beladener, martensitischer Stähle. *Zhu et al.* [240] haben mittels Atomsondenmessungen an einem beladenen Komplexphasenstahl festgestellt, dass im Austenit dreimal so viel Wasserstoff gelöst war als im Martensit. Bei einer Probe mit einem Gesamtwasserstoffgehalt von 2,4 ppm betrug die Wasserstoffkonzentration im Austenit 33,9 ppm und im Martensit 10,7 ppm. Der Ferrit hat demnach kaum Wasserstoff gelöst, was auf die rasche Diffusion und die geringe Löslichkeit in dieser Phase zurückzuführen ist [240]. Die in Abbildung 2.49 b) dargestellten Werte zeigen eine mit steigendem Restaustenitgehalt zunehmende Versprödung wasserstoffbeladener, martensitischer Stähle. Ein Versagen durch Wasserstoffversprödung tritt insbesondere dann auf, wenn sich Verformungsmartensit im Restaustenit bildet [138,238]. Der frisch gebildete Martensit ist von Natur aus spröde und hat den Wasserstoff der Vorgängerphase übernommen, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt [140,214,241]. Die in Abbildung 2.49 gezeigten Verläufe deuten außerdem auf eine Art Sättigung hin: bereits ab einem Anteil an Restaustenit im Gefüge von rund 7 % kommt es zu einer Abnahme der Brucheinschnürung um rund 90 %. Obwohl der Wasserstoffgehalt mit steigendem Restaustenitanteil noch weiter zunimmt, trifft dies auf die Versprödung nicht zu. *Solheim et al.* [138] gehen jedoch nicht näher auf dieses Phänomen ein.

Auch ohne martensitische Umwandlung kann sich Restaustenit negativ auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung auswirken, da der gelöste Wasserstoff mit der Zeit wieder an empfindlichere

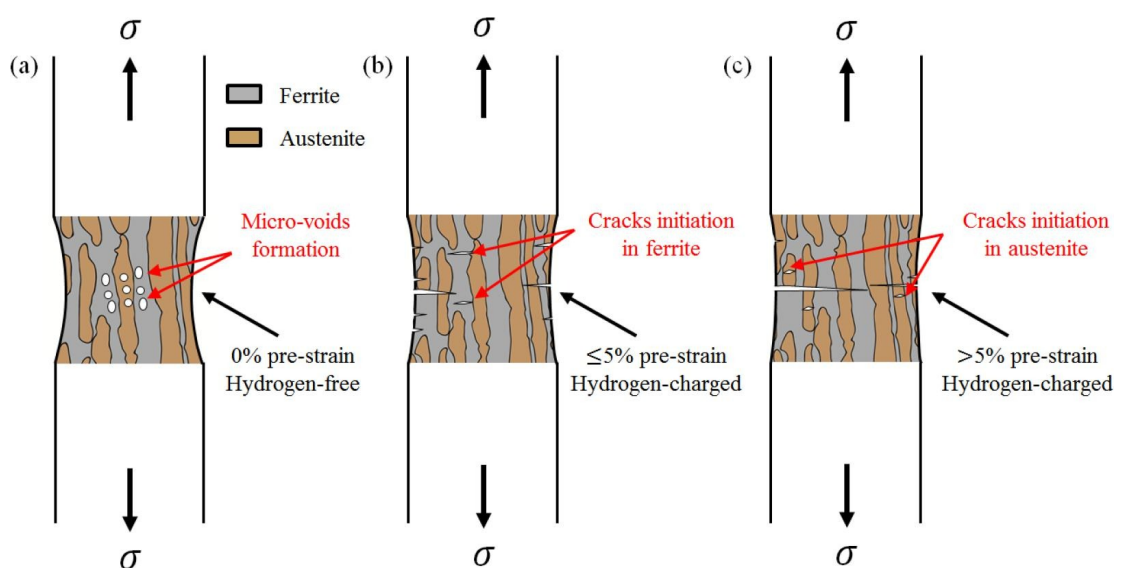


Gefügebestandteile abgegeben wird [138]. *Bacchi et al.* [238], *Skofek et al.* [242] und *Zhu et al.* [243] widersprechen dieser These jedenfalls: Sie attestieren stabilem Restaustenit ein starkes Trapping-Verhalten und damit eine positive Wirkung betreffend der Wasserstoffversprödung. Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt, wenn der Martensit von Austenit umschlossen ist [239].

## Duplexstähle

Die ungleiche Aufteilung der Legierungselemente auf die beiden Phasen des Duplexstahls führt dazu, dass sich diese auch aus elektrochemischer Sicht unterschiedlich verhalten und galvanische Effekte auftreten können [244]. Während *Cr* und *Mo* stärker im Ferrit angereichert sind, enthält der Austenit mehr *Ni* und *N* [245–247]. Austenit ist aufgrund des höheren *Ni*-Gehalts edler als Ferrit [248,249]. In der Literatur finden sich auch Veröffentlichungen, welche von einer unter gewissen Umständen bevorzugten Auflösung von Austenit berichten, abhängig von Elektrolyt und Potential, mit dem die Probe polarisiert wird [250,251].

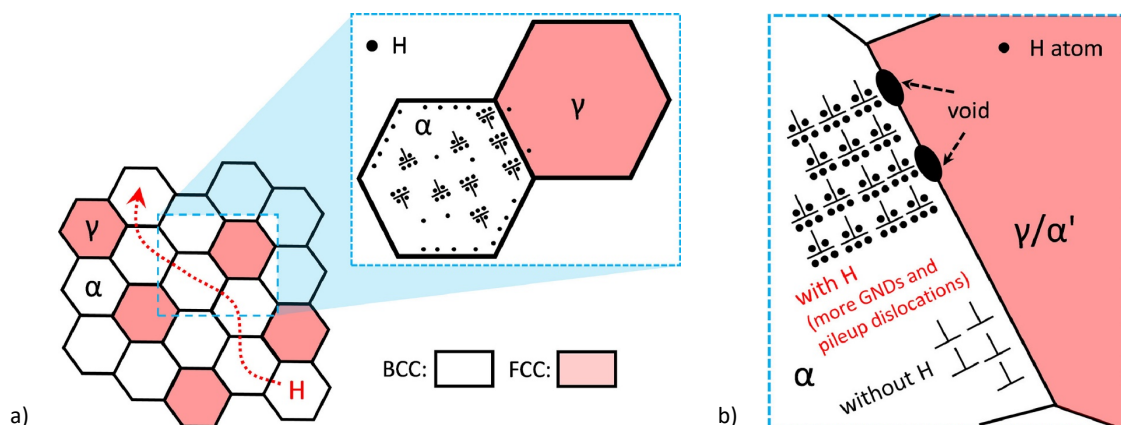
Das Gefüge von Duplexstählen beeinflusst aufgrund des Aufbaus aus Ferrit (schnelle Diffusion, niedrige Löslichkeit) und Austenit (langsame Diffusion, hohe Löslichkeit) deren Verhalten in Bezug auf Wasserstoffversprödung. *Tao et al.* [252] stufen den Duplexstahl 2205 wegen der schnellen Diffusion im Ferrit und der hohen Wasserstofflöslichkeit im Austenit – deren Kombination zu einem raschen Erreichen der kritischen Wasserstoffkonzentration führt – als sehr anfällig gegenüber Wasserstoffversprödung ein. Abbildung 2.50 zeigt die Rissinitiierung in unbeladenen sowie beladenen Zugproben aus Duplexstahl 2205 mit unterschiedlicher Vordehnung.



**Abbildung 2.50:** Rissinitiierung in a) unbeladenen sowie beladenen Zugproben aus Duplexstahl 2205 mit b)  $\leq 5\%$  Vordehnung (35 ppm bis 40 ppm H) und c)  $> 5\%$  Vordehnung (40 ppm bis 54 ppm H) [252]

Die Risse werden im Normalfall ( $\leq 5\%$  Vordehnung) im Ferrit initiiert [128,249,252–254], der Austenit besitzt eine rissstoppende Wirkung [128,249,253,254]. Die mit der Vorverformung einhergehende hohe Versetzungsdichte im Austenit dürfte der Grund dafür sein, dass die kritische Wasserstoffkonzentration in dieser Phase früher erreicht wird und die Risse dort starten [252]. *Łabanowski et al.* [85] haben bei Zugversuchen an elektrochemisch beladenen und gleichzeitig SRB ausgesetzten Proben keine rissstoppende Wirkung von Austenit beobachtet. Der Grund dafür könnte eine in der Veröffentlichung nicht genannte, aber in der Regel zum Erreichen der ausgewiesenen Zugfestigkeit von 725 MPa nötige Kaltverformung gewesen sein.

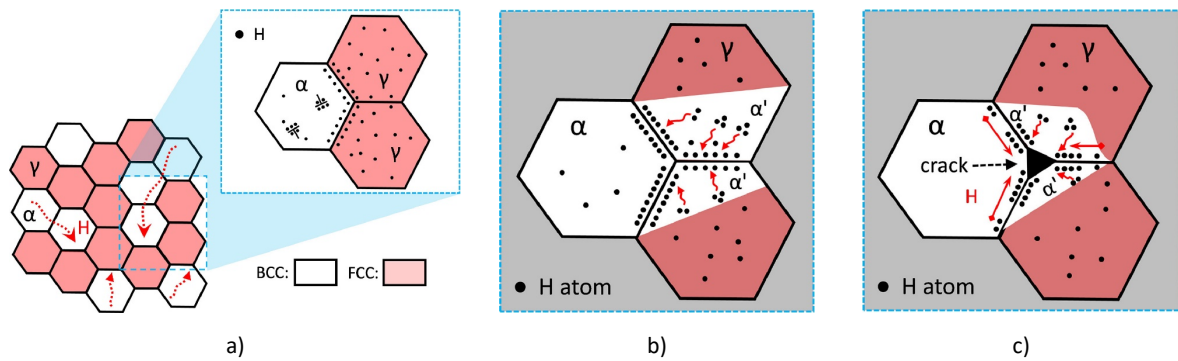
*Sun et al.* [255] haben das Wasserstoffversprödungsverhalten hochfester, ferritisch-austenitischer Medium-Mangan-Stähle mit einem Austenit-Anteil von 26 % sowie 59 % untersucht. Die schematische Verteilung des Wasserstoffs im Gefüge sowie der vorgeschlagene Schädigungsmechanismus des Stahls mit 26 % Austenit sind in Abbildung 2.51 dargestellt.



**Abbildung 2.51:** Medium-Mangan-Stahl mit 26 % Austenit: a) Verteilung des Wasserstoffs im Gefüge und b) Schädigungsmechanismus (schematisch). GND = ‚geometrically necessary dislocations‘ [255]

Die Verformungs-Inkompatibilität zwischen Ferrit und der Austenit/Martensit-Mischphase lässt viele Versetzungen entstehen. Der Wasserstoff lagert sich in Form von Cottrell-Wolken an den Versetzungen im Ferrit an. Diese stauen sich vermehrt an den Korngrenzen auf und es entstehen ‚microvoids‘ (Abbildung 2.51 b). Der Stahl versagt nach dem HELP-Mechanismus [255].

Abbildung 2.52 zeigt die schematische Verteilung des Wasserstoffs im Gefüge und den vorgeschlagenen Schädigungsmechanismus des Stahls mit 59 % Austenit.



**Abbildung 2.52:** Medium-Mangan-Stahl mit 59 % Austenit: a) Verteilung des Wasserstoffs im Gefüge, b) frühes Stadium des Schädigungsmechanismus und c) Rissfortschritt (schematisch) [255]

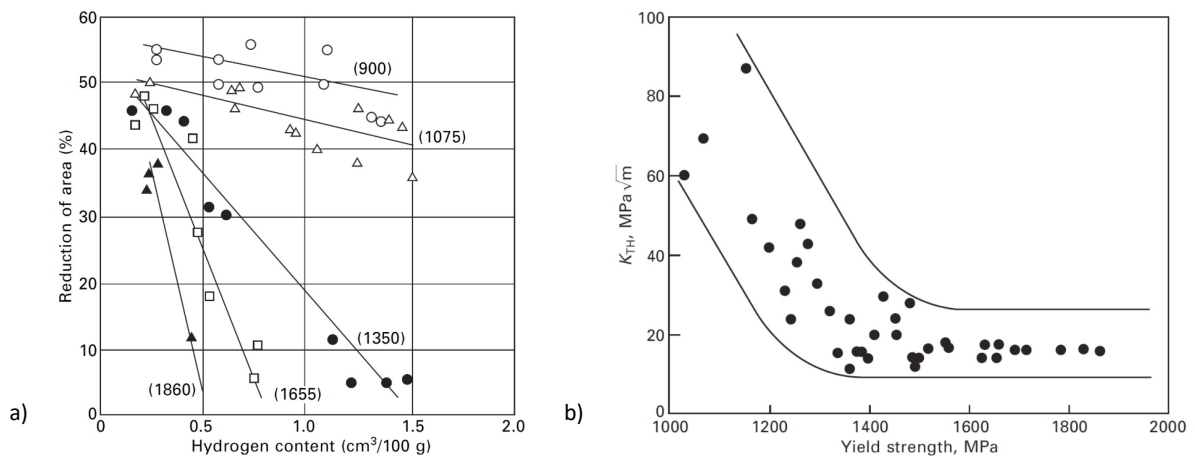
Der Wasserstoff ist zum Teil sehr stark im Austenit und an den Ferrit/Austenit-Korngrenzen getrappt. Aufgrund der verformungsinduzierten Phasenumwandlung des instabilen Austenits zu Martensit diffundiert er – getrieben durch den Löslichkeitssprung – zu den Grenzflächen. Dort kommt es zur wasserstoffinduzierten Rissinitiierung sowie in weiterer Folge zum Risswachstum nach dem HEDE-Mechanismus [255].

*Sun et al.* [255] attestieren dem Stahl mit dem geringeren Austenit-Anteil und der höheren Festigkeit – trotz eines größeren Gesamtwasserstoffgehalts in den Tests – eine bessere Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung.

### 2.3.2 Einfluss der Festigkeit auf die Wasserstoffversprödung

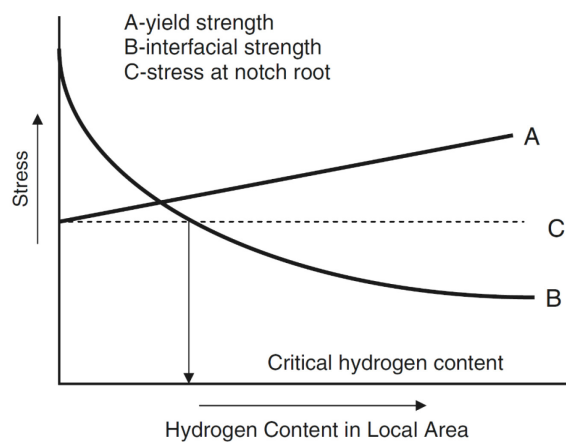
Eine Zunahme der Empfindlichkeit von Stählen gegenüber Wasserstoffversprödung mit steigender Festigkeit hat sich als Faustregel mit breiter Akzeptanz etabliert [129,145,206,214,256–261]. Die in Abbildung 2.53 dargestellten Diagramme stützen diese Ansicht. Die Faustregel sollte jedoch nicht als alleinige Entscheidungsgrundlage herangezogen werden, da sie voraussetzt, dass kaum Unterschiede in der Mikrostruktur vorhanden sind [145,205]. Vor allem unter einer Zugfestigkeit von rund 1500 MPa streuen die Werte stark und die Regel besitzt keine uneingeschränkte Gültigkeit [205], wie auch in Abbildung 2.53 b) erkennbar ist.

In vielen Normen – z.B. ANSI/NACE MR0175 [262] – sind Streckgrenze und Zugfestigkeit jedenfalls wichtige Kriterien, die definieren, ob ein Material für den Einsatz unter potentiell versprödenden Bedingungen geeignet ist.



**Abbildung 2.53:** a) Einfluss des Wasserstoffgehalts auf die Duktilität von Vergütungsstählen mit verschiedenen Zugfestigkeiten (MPa) [257] und b) Abhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors in wasserstoffbeladenem AISI 4340 (35CrNiMo6) von der Streckgrenze [206]

Abbildung 2.54 zeigt das Zusammenspiel von Streckgrenze und Bruchfestigkeit eines gekerbten Bauteils in Abhängigkeit vom lokalen Wasserstoffgehalt nach *Louthan* [7].



**Abbildung 2.54:** Kritischer, lokales Wasserstoffgehalt für ein Versagen nach dem HEDE-Mechanismus in Abhängigkeit von der Streckgrenze (A), der Bruchfestigkeit (B) und der Belastung im Kerbgrund (C) [7]

Wasserstoff diffundiert zu hochbelasteten Bereichen im Stahl, an denen er die Streckgrenze (A) leicht erhöht und den Zusammenhalt der Grenzflächen (B) schwächt (HEDE). Ohne Wasserstoff ist die Bruchfestigkeit (B) größer als die Belastung im Kerbgrund (C) und ein Versagen damit ausgeschlossen. Es gibt jedoch einen kritischen Wasserstoffgehalt, ab dem die Belastung (C) die Bruchfestigkeit (B) übersteigt und ein Versagen des Bauteils einleitet. Bei einer Festigkeitssteigerung kommt es zur Verschiebung von A und C nach oben, was bei gleichbleibendem B in einem niedrigeren kritischen Wasserstoffgehalt resultiert [7].

Wang *et al.* [263] haben folgendes Verhalten in ihren Untersuchungen beobachtet: Je niedriger Festigkeit und Kerbwirkung sind, desto höher ist der kritische Wasserstoffgehalt. Auch Venezuela *et al.* [256] konnten eine zunehmende Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung mit steigender Festigkeit feststellen. Sie erklären das Verhalten mit vermehrtem Trapping in festeren Stählen [256]. Peral *et al.* [37] berichten, dass ein Anlassen bei einer höheren Temperatur nicht nur die Festigkeit von Martensit, sondern – aufgrund des geänderten Trapping-Verhaltens – auch die Menge des diffusionsfähigen Wasserstoffs im Material reduziert.

### 2.3.3 Weitere Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung

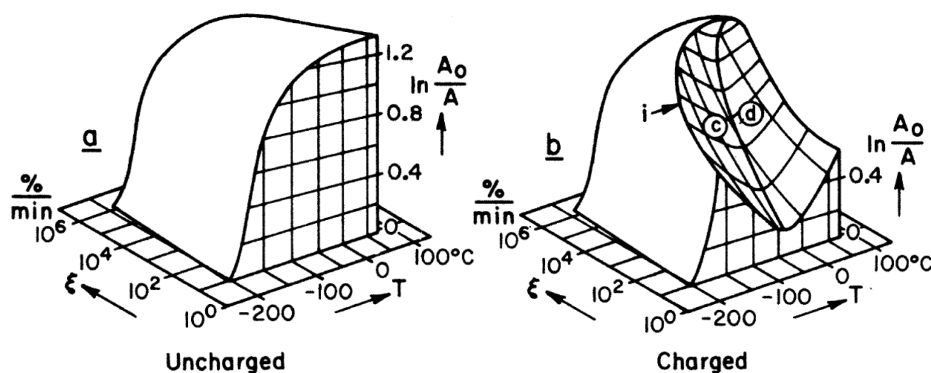
Neben dem Gefüge und der von ihm bestimmten Festigkeit gibt es noch viele weitere Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung, von denen einige ausgewählte im Folgenden vorgestellt werden.

#### Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Wasserstoffaufnahme wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit eines Materials gegenüber Wasserstoffversprödung wird grundsätzlich von zwei Gesetzmäßigkeiten vorgegeben [7]:

- Die Tendenz zur Wasserstoffakkumulation in Bereichen mit erweitertem Gitter nimmt mit steigender Temperatur ab und
- die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff nimmt mit steigender Temperatur zu.

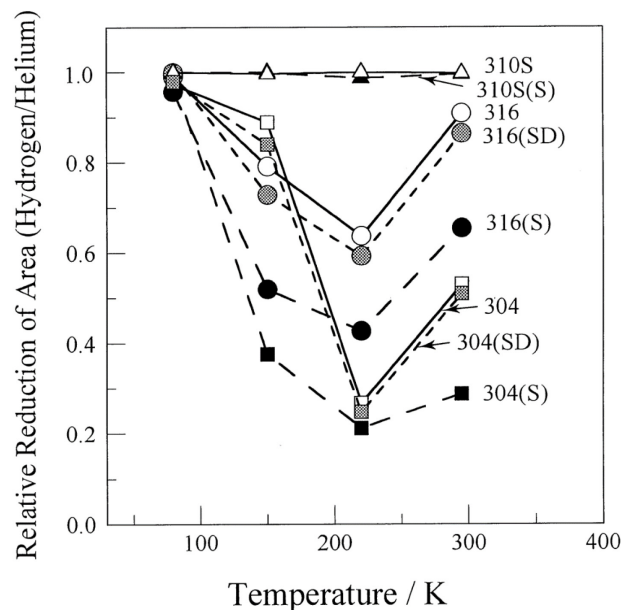
Durch die Kombination der beiden Effekte ergibt sich eine Temperatur, bei der eine maximale Anfälligkeit auf Wasserstoffversprödung auftritt [7]. Diese ist auf der rechten Seite der Abbildung 2.55 als Minimum dargestellt.



**Abbildung 2.55:** Einfluss von Temperatur und Dehnrate auf die Empfindlichkeit von Baustahl („mild steel“) gegenüber Wasserstoffversprödung [7]

Die Temperatur der maximalen Empfindlichkeit hängt vom Werkstoff ab und liegt bei Stählen meist unter 0 °C [7]. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch der kritische Wasserstoffgehalt, der für das Auftreten von Wasserstoffversprödung nötig ist [261]. Dabei sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass eine höhere Temperatur auch eine gesteigerte Wasserstoffaufnahme bedingt [38]. Dieser Umstand führt in der Praxis oft zu Problemen, da Stähle bei der erhöhten Betriebstemperatur von Tanks sowie Reaktoren viel Wasserstoff aufnehmen und im Stillstand bei tiefen Temperaturen der kritische Wasserstoffgehalt leicht erreicht werden kann [26]. Bei Korrosionsangriff bewirkt eine Temperaturerhöhung eine größere Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine höhere Wasserstoffaufnahme sowie -versprödung, wobei ab einem gewissen Punkt die Effusion gegenüber der Absorption überwiegt [59].

*San Marchi et al.* [41] haben eine große Anzahl von Zugversuchen an wasserstoffbeladenen, chemisch beständigen Stählen (304, 304L, 316, 316L und 316Ti) durchgeführt und festgestellt, dass die Proben bei -50 °C stets mehr an Duktilität eingebüßt haben als bei Raumtemperatur. Wie Abbildung 2.56 zeigt, berichten auch andere Forscher [230] von einer maximalen Versprödung bei dieser Temperatur.



**Abbildung 2.56:** Einfluss der Testtemperatur auf die Reduktion der Bruchsehnung von 304, 316 und 310S (mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen) in 10 bar H<sub>2</sub> [230]

Das Verhalten dürfte zu einem großen Teil auf die verformungsinduzierte Bildung von  $\alpha'$ -Martensit zurückzuführen sein, welche an diesem Punkt maximal ist [230,264,265]. Beim 310S kommt es zu keiner martensitischen Umwandlung [230,231].

## Zeit

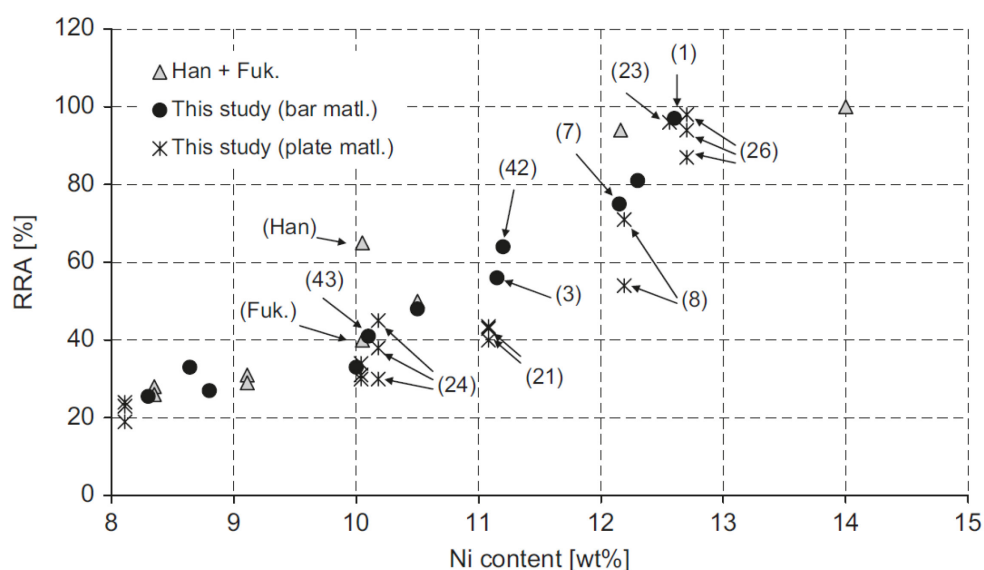
Da die Diffusion von Wasserstoff im Material unter anderem von der Zeit abhängig ist, hat diese einen Einfluss auf das Auftreten von Wasserstoffversprödung. Schließlich muss  $H$  in vielen Fällen erst zur Kerbe bzw. Rissspitze kommen, um dort seine schädigende Wirkung zu entfalten [34,180,266]. Zudem ist eine gewisse Zeit nötig, bis die Wasserstoffaufnahme ein Gleichgewicht und folglich der Wasserstoffgehalt den Sättigungswert erreicht [180,267].

## Legierungselemente

Bei hochfesten Stählen sollte auf einen geringen Gehalt an  $Mn$ ,  $Si$  sowie Verunreinigungen wie  $P$  und  $S$  geachtet werden [206,268]. Letztere segregieren an den ehemaligen Austenitkorgrenzen und fördern bei zusätzlicher Einwirkung von Wasserstoff interkristalline Brüche [206,209]. Legieren mit Seltenerdelementen kann dazu beitragen, den Gehalt an Verunreinigungen weiter zu reduzieren [206].

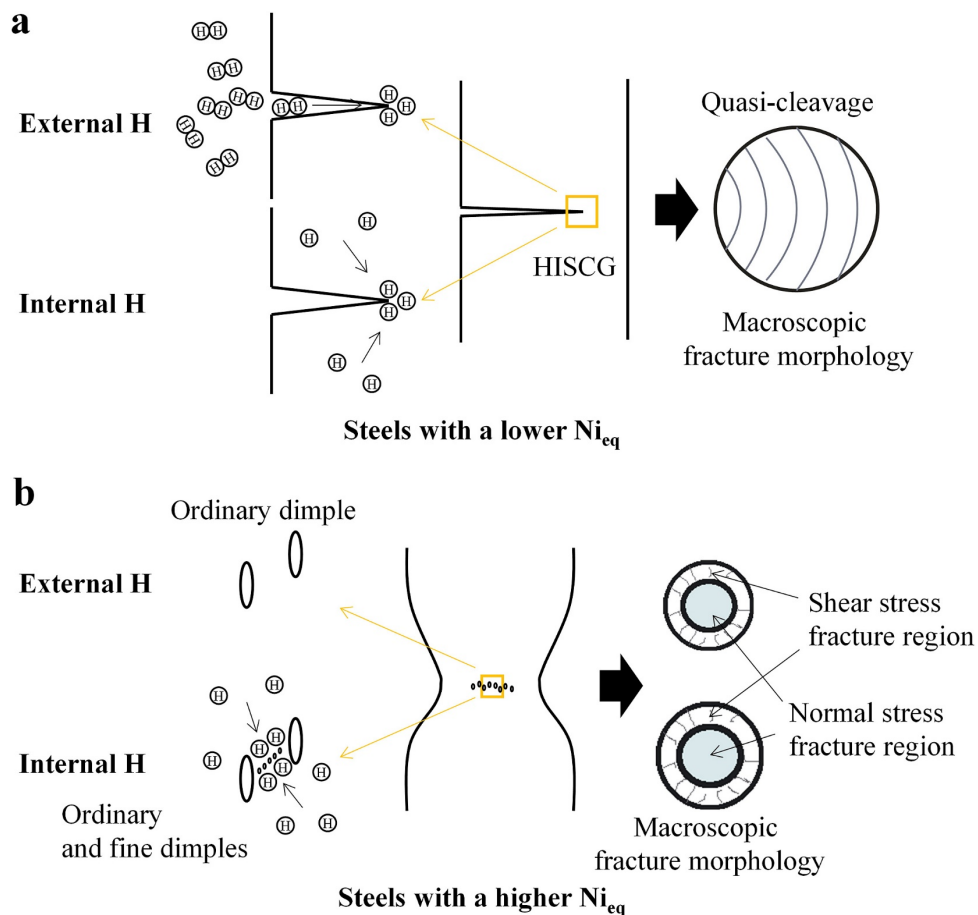
Ein Chromgehalt zwischen 0,07 wt.% und 1,3 wt.% scheint nach Betrachtung der Ergebnisse von *Mendibide und Sourmail* [222] eine positive Wirkung auf die Beständigkeit von hochfesten Stählen gegenüber Spannungsrisskorrosion in  $H_2S$ -haltigen Medien zu haben. Kupfer weist eine gegenteilige Wirkung auf [222]. Für den Einfluss von Mikrolegierungselementen sei auf die Erläuterungen zu Ausscheidungen in Abschnitt 2.3.1 verwiesen.

In Abbildung 2.57 ist die Abhängigkeit der wasserstoffbedingten Abnahme der Brucheinschnürung austenitischer, chemisch beständiger Stähle vom  $Ni$ -Gehalt dargestellt.



**Abbildung 2.57:** Einfluss des Ni-Gehalts auf die wasserstoffbedingte Abnahme der Brucheinschnürung austenitischer, chemisch beständiger Stähle (304, 304L, 316, 316L und 316Ti) in 10 bar  $H_2$  bei  $-50\text{ °C}$  [269]

Je höher der  $Ni$ -Gehalt ist, desto geringer ist die Neigung austenitischer, chemisch beständiger Stähle zur Wasserstoffversprödung [41,264,269]. Die positive Wirkung von  $Ni$  beruht auf der Unterdrückung der Entstehung von verformungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit [265]. Abbildung 2.58 zeigt den vorherrschenden Versagensprozess austenitischer Edelstähle bei externem sowie internem Wasserstoff in Abhängigkeit vom  $Ni$ -Äquivalent schematisch.



**Abbildung 2.58:** Versagensprozess austenitischer Edelstähle mit a) niedrigem und b) hohem  $Ni$ -Äquivalent bei externem sowie internem Wasserstoff (schematisch) [270]

Bei Stählen mit niedrigem  $Ni$ -Äquivalent spielt es keine Rolle für den Versagensmechanismus, ob interner oder externer Wasserstoff vorhanden ist, bei Stählen mit einem hohen hingegen schon [270]. Anders als *Yamabe et al.* [270] gehen *Michler und Naumann* [205] jedoch davon aus, dass nicht das  $Ni$ -Äquivalent, sondern der tatsächliche Gehalt an  $Ni$  entscheidend ist.

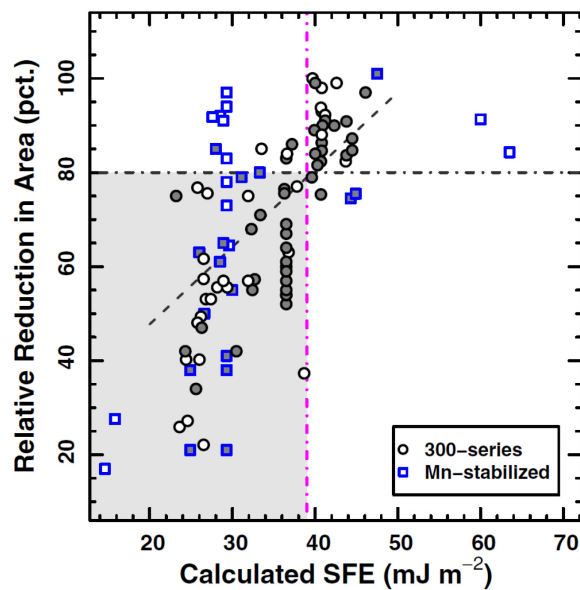
Auch ohne das Auftreten einer martensitischen Umwandlung wirkt  $Ni$  positiv auf das mechanische Verhalten austenitischer Stähle in  $H_2$ , da es eine gleichmäßige Verformung fördert, während  $C$  und  $N$  in hohen Konzentrationen zu einer stark lokalisierten Verformung führen [163].



*Kim et al.* [271] berichten von einer vorteilhaften Wirkung von *N* in austenitischem Edelstahl: Er unterdrückt die Bildung von Martensit und verlangsamt die Diffusion von Wasserstoff, was zu einer Verringerung der Tiefe von oberflächennahen Rissen führt.

### Stapelfehlerenergie

Bei austenitischen, chemisch beständigen Stählen korreliert die Art der plastischen Verformung mit der Stapelfehlerenergie (SFE), welche wiederum von der Legierungszusammensetzung abhängt [272]. Während *Ni*, *Cu* und *Al* die SFE erhöhen, führen *Cr*, *Mn* und *Si* zu deren Erniedrigung [234,273,274]. Der Einfluss von *N* auf die SFE hängt stark von den anderen Legierungselementen ab, tendenziell erhöht er diese jedoch eher [275]. Wasserstoff im Gefüge senkt die SFE [235]. *Gibbs et al.* [276] haben zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema Wasserstoffversprödung austenitischer Edelstähle ausgewertet und die jeweiligen Stapelfehlerenergien berechnet. Abbildung 2.59 zeigt den Zusammenhang zwischen der Abnahme der Brucheinschnürung wasserstoffbeladener bzw. -ausgesetzter austenitischer Edelstähle und der für Raumtemperatur berechneten Stapelfehlerenergie.



**Abbildung 2.59:** Abnahme der Brucheinschnürung wasserstoffbeladener (gefüllte Symbole) bzw. Wasserstoff-ausgesetzter (offene Symbole) austenitischer Edelstähle in Abhängigkeit von der für Raumtemperatur berechneten Stapelfehlerenergie [276]

Die horizontale Linie in Abbildung 2.59 stellt die Schwelle für wasserstoffbeständige Legierungen dar. Stähle mit einer SFE über ca.  $39 \text{ mJ m}^{-2}$  (rechts der vertikalen, rosa Linie) weisen eine gute Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung auf [276].

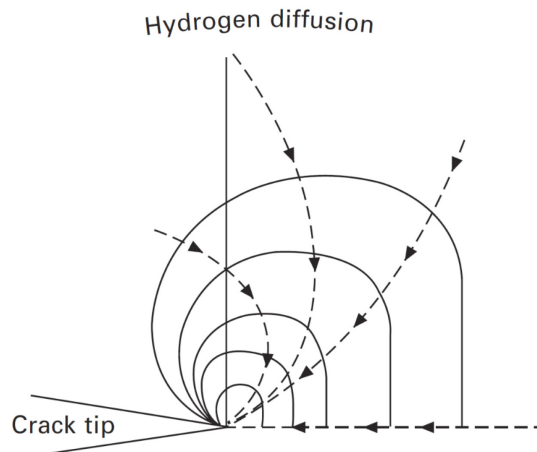
Stapelfehlerenergien von rund  $40 \text{ mJ m}^{-2}$  bedingen Versetzungsstrukturen mit wenig aufgespaltenen Versetzungen und einfachem Quergleiten [276]. Bei einer SFE im Bereich von  $20 \text{ mJ m}^{-2}$  bis  $40 \text{ mJ m}^{-2}$  spalten die Versetzungen vermehrt auf, planares Gleiten und Zwillingsbildung dominieren [276,277]. Dies wirkt sich negativ auf die Duktilität in Gegenwart von Wasserstoff aus [276]. Unter ca.  $18 \text{ mJ m}^{-2}$  kommt es zur verformungsinduzierten Bildung von  $\epsilon$ -Martensit [276–279].

### Eigenspannungen

Eigenspannungen können das Ausmaß der Wasserstoffaufnahme beeinflussen [13]. Bei Blechen aus hochfestem Stahl („advanced high strength steel“; AHSS) erhöhen – durch eine Kaltumformung bedingte – Eigenspannungen die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung [214]. Bei austenitischen Stählen haben makroskopische Eigenspannungen keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften in  $H_2$  [194].

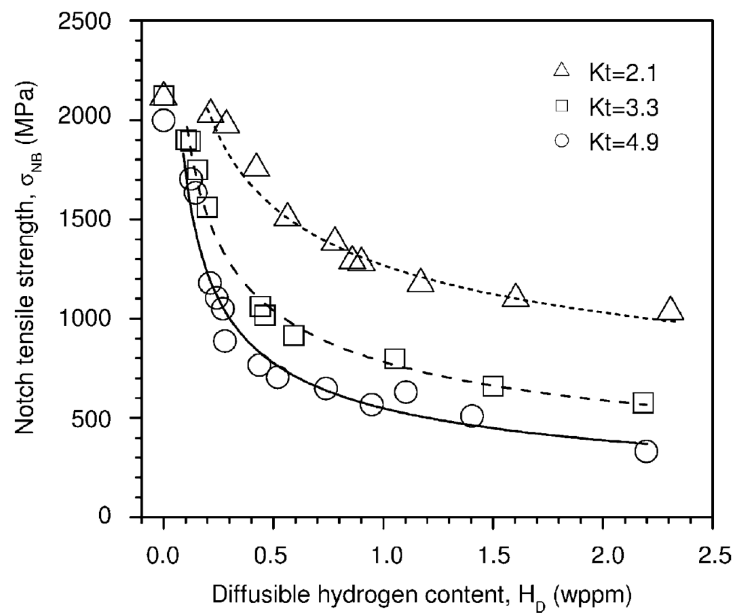
### Kerben

Kerben haben einen großen Einfluss auf die Wasserstoffversprödung. Wie in Abbildung 2.60 schematisch dargestellt, diffundiert Wasserstoff in zugbelasteten Bauteilen aufgrund des dreiachsigen Spannungszustands in Richtung des Kerbgrunds bzw. der Rissspitze und reichert sich dort an [37].



**Abbildung 2.60:** Wasserstoff diffundiert (unterbrochene Linien) normal zu den Bereichen gleicher Spannung („isostress lines“; durchgezogene Linien) in Richtung der Rissspitze (schematisch) [178]

*Tiwari et al.* [280] gehen von einer im Vergleich zum Gesamtwasserstoffgehalt mindestens fünffachen Wasserstoffkonzentration im Bereich der Kerbe aus. Abbildung 2.61 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an diffusionsfähigem Wasserstoff und der Zugfestigkeit gekerbter Proben in Abhängigkeit von der Kerbwirkung.



**Abbildung 2.61:** Einfluss der Kerbwirkung auf den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an diffusionsfähigem Wasserstoff und der Zugfestigkeit gekerbter Proben aus AISI 4135 (34CrMo4) [263]

Je schärfer die Kerbe ist, desto größer fällt die Abnahme der Zugfestigkeit wasserstoffbeladener Proben aus [263]. Da die Kerbgeometrie die Spannungs- sowie folglich auch die Wasserstoffkonzentration im Kerbgrund bestimmt und ein Versagen auftritt, sobald ein kritischer, lokaler Wasserstoffgehalt erreicht wird, ist sie ausschlaggebend für die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffversprödung [7,10,263].

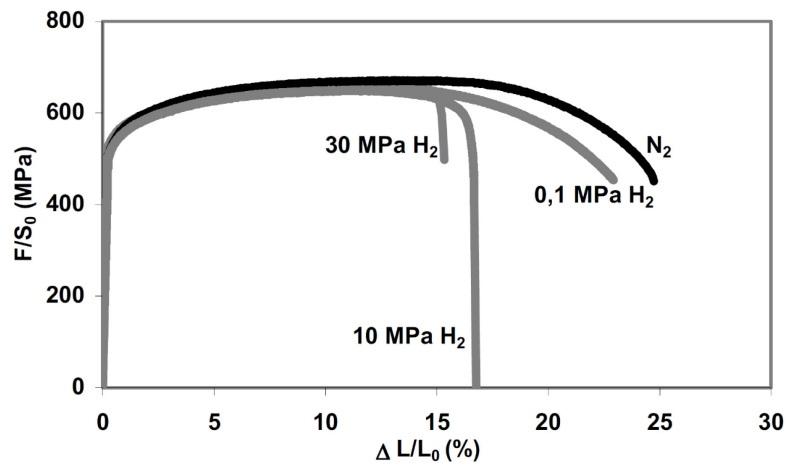
### Art der Beladung

Die Fähigkeit von Wasserstoff, höherenergetische (tieferer) Fallen zu besetzen, hängt mit seinem chemischen Potential während der Beladung zusammen. Bei elektrochemischer Beladung besitzt  $H$  aufgrund der hohen Fugazität ein weitaus höheres chemisches Potential als bei gängiger Gasbeladung. Dadurch lässt sich – wie in Abbildung 2.15 im Abschnitt 2.1.2 dargestellt – mit kathodischer Beladung ein weitaus höherer Gesamtwasserstoffgehalt in Stahl einstellen als mit  $H_2$  [35].

In der Praxis ist externer Wasserstoff meist schädlicher für ferritische Stähle als interner [281]. Bei stabilen, austenitischen Stählen verhält es sich umgekehrt: Aufgrund der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit wird in Langsamzugversuchen („slow strain rate tests“; SSRTs) oftmals keine Beeinträchtigung des mechanischen Verhaltens durch externen Wasserstoff beobachtet [258].

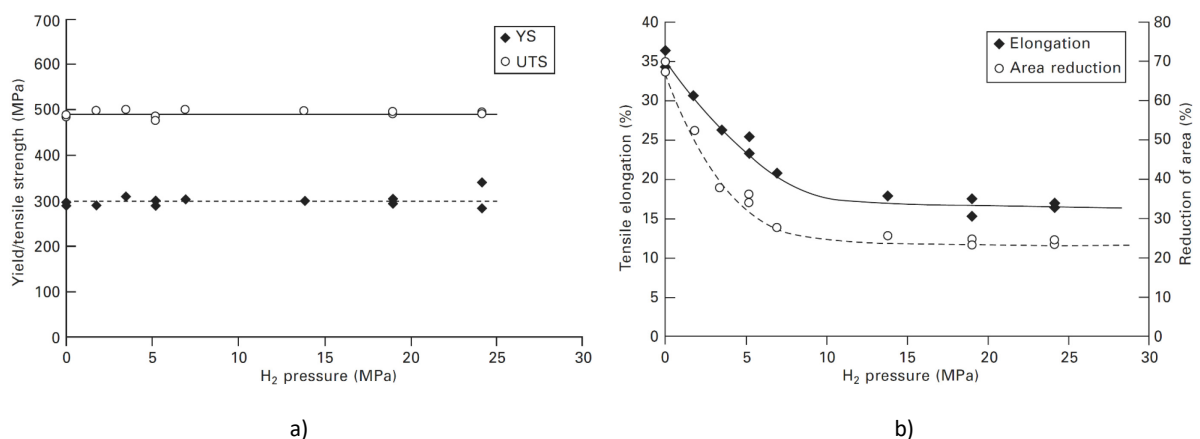
## 2.4 Versprödung bei hohen Wasserstoffdrücken

In Abbildung 2.62 ist der Einfluss von Wasserstoffgas auf das Verhalten des ferritisch-perlitischen Pipelinestahls X80 im Zugversuch dargestellt.



**Abbildung 2.62:** Spannungs-Dehnungs-Kurven des ferritisch-perlitischen Pipelinestahls X80 in 10 bar, 100 bar und 300 bar  $H_2$  sowie in  $N_2$  bei Raumtemperatur. Dehnrates  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [282]

In 100 bar sowie 300 bar  $H_2$  ist eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung gegenüber dem Versuch in  $N_2$  erkennbar. Abbildung 2.63 zeigt den Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die mechanischen Eigenschaften des Rohrleitungsstahls A106 Grade B.

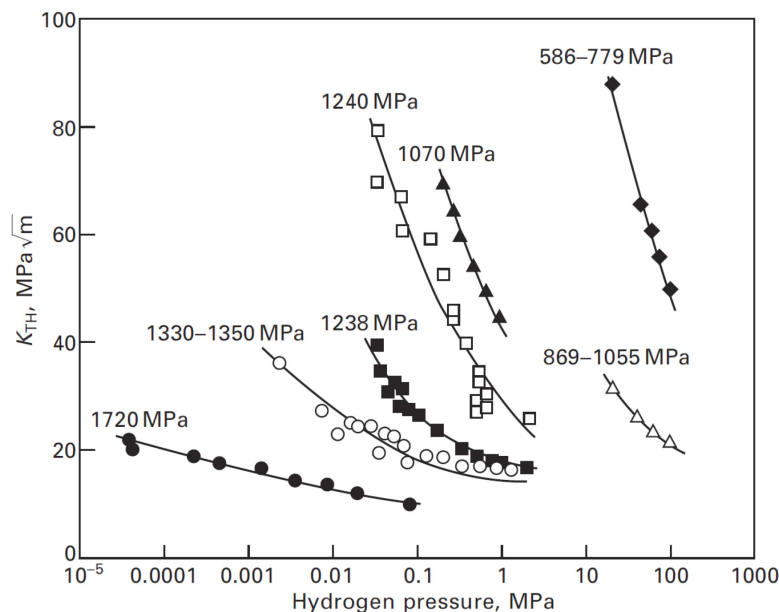


**Abbildung 2.63:** Abhängigkeit von a) Streckgrenze und Zugfestigkeit sowie b) Bruchdehnung und Brucheinschnürung des Rohrleitungsstahls A106 Grade B bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken. Dehnrates  $1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [283]

In der Literatur wird das Auftreten von Wasserstoffversprödung bei Stählen oftmals über eine Verschlechterung von Kenngrößen der Duktilität – wie z.B. Bruchdehnung und Brucheinschnürung – definiert. Wie in Abbildung 2.62 und Abbildung 2.63 erkennbar ist, bleiben Streckgrenze und Zugfestigkeit weitgehend konstant, während Bruchdehnung und Brucheinschnürung mit steigendem Wasserstoffpartialdruck bzw. Wasserstoffgehalt abnehmen [26,121,283–285]. Bei einer Übertragung des in einem Zugversuch ermittelten, wasserstoffinduzierten Duktilitätsverlusts auf die Praxis sollte bedacht werden, dass ein Bauteil im Normalfall nie oberhalb der Streckgrenze des Materials beansprucht wird. Für den Vergleich mehrerer Werkstoffe ist er jedoch gut geeignet.

Aufgrund ihrer Praxisnähe werden häufig Versuche unter konstanter Last („constant load tests“; CLTs) durchgeführt [11,129,286–290]. Diese Tests dauern meist vergleichsweise lange, sodass der Wasserstoff genug Zeit hat, sich an Orten anzusammeln, an denen er ab einer bestimmten Konzentration ein Versagen der Probe auslöst [15].

Neben Zugversuchen und CLTs nach unterschiedlichsten Routinen werden auch oftmals bruchmechanische Untersuchungen zur Beurteilung der Empfindlichkeit eines Werkstoffs gegenüber Wasserstoffversprödung herangezogen [206,258,284,291]. Abbildung 2.64 zeigt die Abnahme des kritischen Spannungsintensitätsfaktors von AISI 4340 mit steigendem Wasserstoffdruck und höherer Streckgrenze.



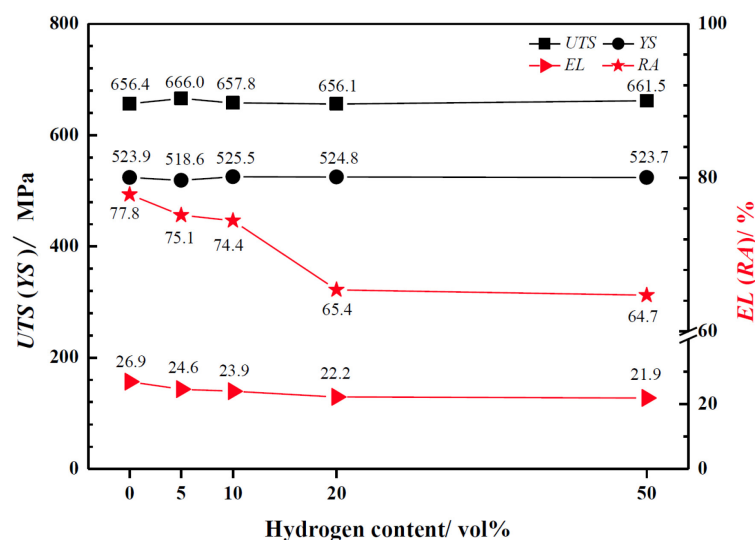
**Abbildung 2.64:** Abhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors in AISI 4340 (35CrNiMo6) vom Wasserstoffpartialdruck und von der Streckgrenze [206]

Auffallend ist, dass die Abnahme bei höherer Festigkeit zwar bei niedrigerem Druck beginnt, aber nicht so groß ausfällt wie bei niedrigeren Festigkeiten.

Grenzwerte für Wasserstoffdrücke und Wasserstoffgehalte, die eine Versprödung bestimmter Stahlsorten auslösen, werden in der Literatur nicht sehr häufig berichtet. Dennoch konnten einige Veröffentlichungen mit Werten für verschiedene Stähle bei variierenden Beladungsbedingungen ausgewertet werden, welche im Folgenden zusammengefasst sind. Sofern Streckgrenze („yield strength“; YS) und Zugfestigkeit („ultimate tensile strength“; UTS) der jeweils untersuchten Werkstoffe bekannt sind, wurden diese angegeben.

### Grenzwerte von niedriglegierten Stählen bei Beladung in H<sub>2</sub>

Wada *et al.* [32] berichten – basierend auf Erkenntnissen aus bruchmechanischen Untersuchungen – einen Grenzwert von 1,6 ppm für den Druckbehälterstahl 2,25Cr-1Mo (YS = 475 MPa; UTS = 614 MPa). Meng *et al.* [192] haben Langsamzugversuche an glatten Proben aus dem Pipelinestahl X80 (YS = 524 MPa; UTS = 656 MPa) in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasmischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bei Raumtemperatur und 120 bar Gesamtdruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.65 dargestellt. Zwischen Wasserstoffpartialdrücken von 12 bar und 24 bar haben sie eine signifikante Reduktion der Brucheinschnürung beobachtet. Für eine merkliche Verschlechterung des Ermüdungsverhaltens waren bereits 6 bar Wasserstoff ausreichend [192].



**Abbildung 2.65:** Ergebnisse von Langsamzugversuchen an glatten Proben aus dem Pipelinestahl X80 (YS = 524 MPa; UTS = 656 MPa) in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasmischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bei RT und 120 bar Gesamtdruck. EL = Bruchdehnung; RA = Brucheinschnürung [192]

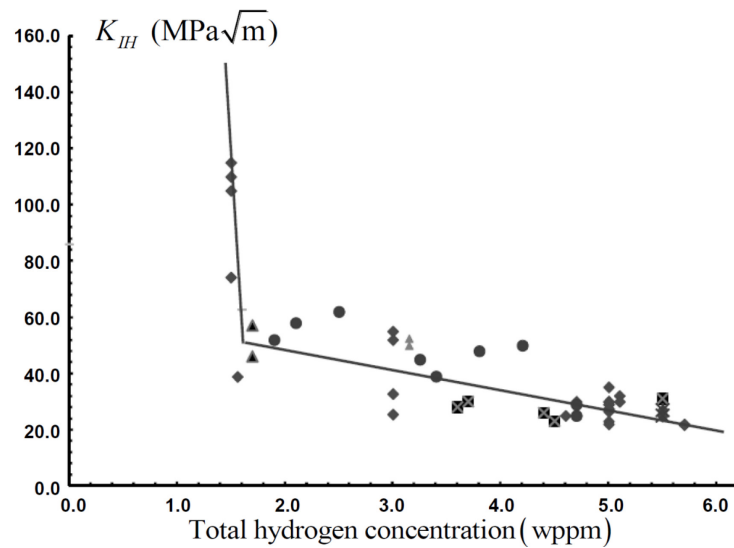
Selbst ein Druck von 300 bar reichte nicht aus, damit  $H_2$  Streckgrenze und Zugfestigkeit des ferritisch-perlitischen Pipelinestahls X80 (YS = 510 MPa; UTS = 689 MPa) in Langsamzugversuchen beeinträchtigte, während die Bruchdehnung durch die Einwirkung von Wasserstoff deutlich abnahm [285]. Die Versprödung begann bereits bei 1 bar, nahm bis 50 bar zu und war darüber gleichbleibend [292]. In sogenannten ‚small punch tests‘ am ferritisch-bainitischen Pipelinestahl X70 mit einer Mindeststreckgrenze („specified minimum yield strength“; SMYS) von 483 MPa haben *Nguyen et al.* [293] bereits bei 0,5 bar  $H_2$  einen spröde-duktil-Übergang beobachtet. Der sehr niedrige Grenzwert ist auf die in diesem Test vorliegende, extreme Spannungskonzentration an der Oberfläche der Probe und das damit einhergehende rasche Erreichen einer lokalen, kritischen Wasserstoffkonzentration zurückzuführen [293].

*Álvarez et al.* [38] haben sogenannte SENT-Proben („single-edge notched tensile specimens“) aus martensitischem Stahl 2,25Cr1Mo0,3V (YS = 590 MPa; UTS = 700 MPa) nach erfolgter Beladung in  $H_2$  einem Zugversuch unterzogen. Der Wasserstoffgehalt von 4,2 ppm hat kaum spröde Bereiche auf der Bruchfläche verursacht. Eine elektrochemisch beladene Probe aus demselben Material und mit dem gleichen Gesamtwasserstoffgehalt hat sich deutlich spröder verhalten, da aufgrund der – mit dem rascheren Handling nach der Beladung verbundenen – reduzierten Effusion mehr diffusionsfähiger Wasserstoff vorhanden war [36].

Nach erfolgter Gasbeladung von martensitischen Proben aus 42CrMo4 mit zwei unterschiedlichen Anlasstemperaturen und damit Festigkeiten (YS = 622 MPa; UTS = 710 MPa und YS = 1086 MPa; UTS = 1200 MPa) konnten *Peral et al.* [37] in Langsamzugversuchen an glatten Proben keine signifikante Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften beobachten. Gekerbte Proben waren hingegen merklich versprödet, wobei beim härtesten Material sogar eine Reduktion der Streckgrenze eingetreten ist. Dieses enthielt insgesamt 1,9 ppm Wasserstoff, beim Werkstoff mit geringerer Festigkeit waren es 1,2 ppm [37].

In Abbildung 2.66 ist der Einfluss des – durch eine Beladung in  $H_2$  eingebrachten – Gesamtwasserstoffgehalts auf die Bruchzähigkeit von 2,25Cr-1Mo dargestellt.

Es kommt bei einem Wasserstoffgehalt zwischen 1,4 ppm und 2 ppm zu einem ausgeprägten Abfall der Bruchzähigkeit des – höchstwahrscheinlich bainitischen – Materials. Bei einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffkonzentration reduziert sich diese nicht mehr so stark. Die V-modifizierte Variante des Stahls (2,25Cr-1Mo-0,25V) verträgt bei gleicher Festigkeit einen Gesamtwasserstoffgehalt von rund 9 ppm [217].

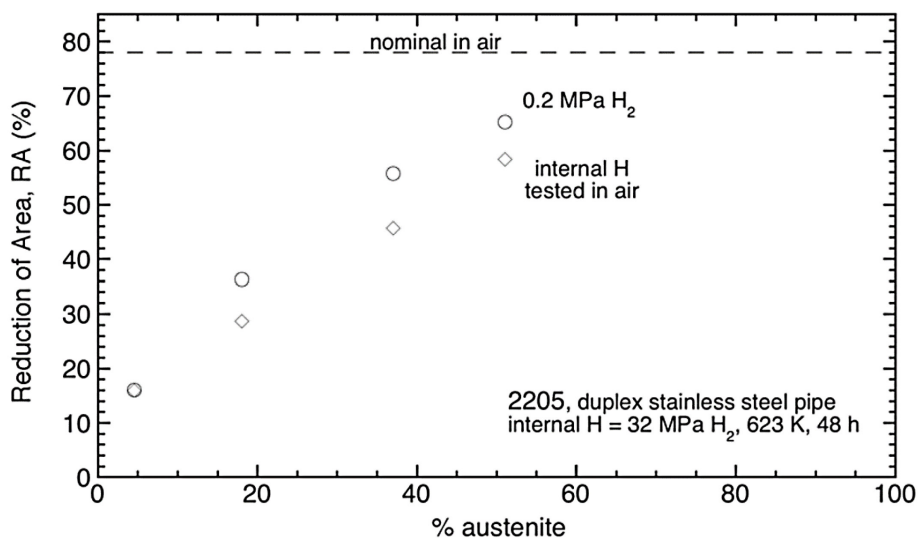


**Abbildung 2.66:** Einfluss des Gesamtwasserstoffgehalts auf die Bruchzähigkeit von gasbeladenem 2,25Cr-1Mo ( $Y_S \cong 530 \text{ MPa}$ ) [217]

In seiner Übersichtsarbeit empfiehlt *Barthélémy* [121] austenitische anstatt niedriglegierter Stähle zu verwenden, sofern Wasserstofftanks mit 700 bar und mehr befüllt werden sollen, da die hochfesten Werkstoffe oftmals bei ca. 600 bar an ihre Grenzen stoßen.

#### Grenzwerte von Duplexstählen bei Beladung in $\text{H}_2$

Abbildung 2.67 zeigt den Einfluss des Austenitgehalts auf die Brucheinschnürung des Duplexstahls 2205 mit internem und externem Wasserstoff in Langsamzugversuchen.



**Abbildung 2.67:** Brucheinschnürung von Duplexstahl 2205 mit internem und externem Wasserstoff in Abhängigkeit vom Austenitgehalt. SSRTs an glatten Proben.  $Y_S = 592$  bis  $753 \text{ MPa}$ ;  $U_{TS} = 758$  bis  $844 \text{ MPa}$  [122]



Sowohl die für 48 h bei 350 °C in 320 bar  $H_2$  beladenen und anschließend an Luft getesteteten als auch die direkt in 2 bar  $H_2$  getesteten Proben mit einem Austenitgehalt von rund 50 % zeigen nur einen leichten Abfall der Brucheinschnürung [122]. Die Abbildung bestätigt auch, dass externer Wasserstoff für – in diesem Fall zumindest zum Teil – ferritische Stähle weitaus schädlicher ist als interner [281], da ersterer bereits bei vergleichsweise niedrigen Drücken zu einer Versprödung führt.

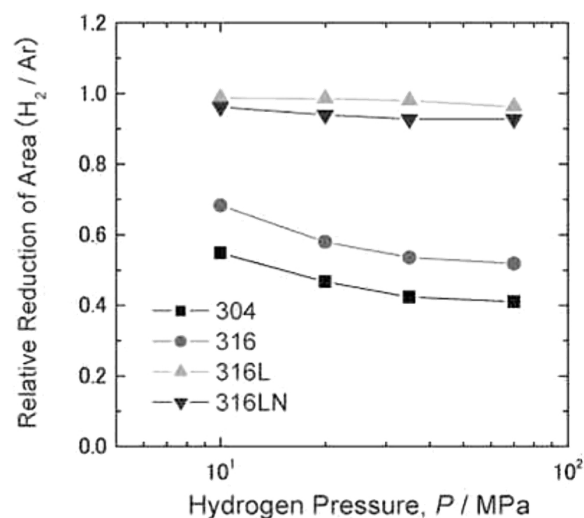
*El-Yazgi und Hardie* [294] berichten, dass sich die Duktilität wasserstoffbeladener Proben aus Duplexstahl 2205 mit 35 % Austenit selbst nach dreijähriger Auslagerung bei Raumtemperatur nicht erholt hat.

### Grenzwerte austenitischer Stähle bei Beladung in $H_2$

*Whiteman und Troiano* [295] haben bereits im Jahr 1965 postuliert, dass bei Stählen mit einem fcc-Gitter ein um ein bis zwei Größenordnungen höherer Wasserstoffgehalt für eine Versprödung nötig ist, als dies bei solchen mit einem bcc-Gitter der Fall ist.

In der Norm NSS 1740.16 der NASA [296] ist der austenitische Edelstahl 316 jener Gruppe von Werkstoffen zugeordnet, welche die höchste Beständigkeit gegenüber Wasserstoffversprödung aufweisen, während sich die – ebenfalls austenitische – Nickelbasislegierung 718 zusammen mit z.B. dem 42CrMo4 in der schlechtesten Kategorie befindet. Die Einordnung basiert auf Ergebnissen von Zugversuchen an gekerbten Proben in 670 bar  $H_2$  bei Raumtemperatur [296].

Abbildung 2.68 zeigt den Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Brucheinschnürung verschiedener austenitischer, chemisch beständiger Stähle bei Raumtemperatur.



**Abbildung 2.68:** Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Brucheinschnürung verschiedener austenitischer, chemisch beständiger Stähle. Langsamzugversuche bei Raumtemperatur [297]

Der 316L scheint deutlich unempfindlicher gegenüber Wasserstoffversprödung zu sein als 304 und 316. *Fukuyama et al.* [297] führen das sprödere Verhalten auf die stärker ausgeprägte verformungsinduzierte Martensitbildung zurück. *Matsuo et al.* [43] haben den 316L in  $H_2$  beladen und an den Proben mit einem Gesamtwasserstoffgehalt von ca. 22 ppm in Zugversuchen eine leichte Reduktion der Duktilität festgestellt. *Symons* [45] hat für die Nickelbasis-Superlegierung X-750 beobachtet, dass der kritische Wasserstoffgehalt davon abhängt, ob interner oder externer Wasserstoff vorliegt.

*Koyama et al.* [44] haben den Ni-freien, austenitischen Edelstahl Fe-25Cr-1N bis zu einem Wasserstoffgehalt von 148 ppm beladen und in Langsamzugversuchen eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung sowie ein sprödes Bruchgeschehen beobachtet.

Da die Gasbeladung mit hohen Drücken versuchstechnisch aufwendig ist, sind Grenzwerte für eine Versprödung unter diesen Bedingungen rar in der Literatur. Im Speziellen betrifft dieser Umstand niedriglegierte Stähle. Nachfolgend sind veröffentlichte Grenzwerte zusammengefasst, die mittels unterschiedlicher Beladungsmethoden in Elektrolyten ermittelt wurden.

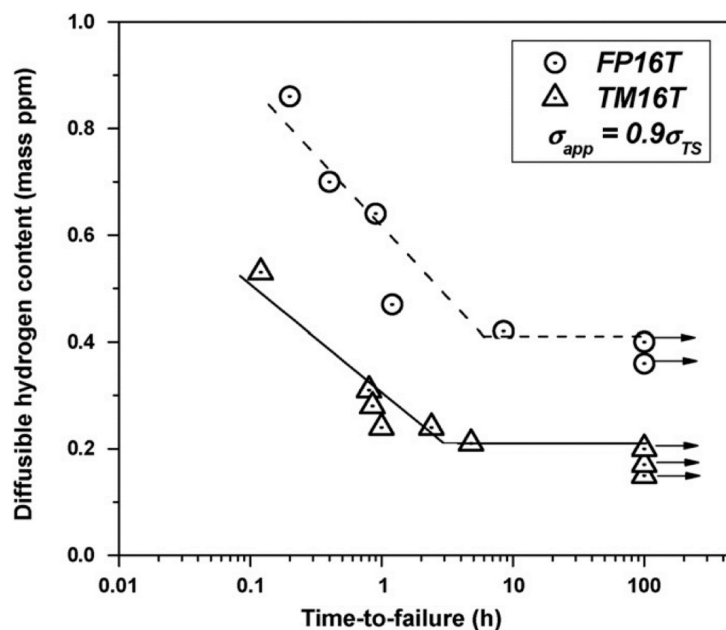
#### **Grenzwerte von niedriglegierten Stählen bei Beladung in Elektrolyten**

In Langsamzugversuchen am wasserstoffbeladenen, ferritisch-perlitischen Druckrohr-Stahl ASTM A106 [298] Grade B haben *Todoshchenko et al.* [189] bei einem Gesamtwasserstoffgehalt von 1,1 ppm eine deutlich reduzierte Bruchdehnung beobachtet. *Revie et al.* [191] haben für ferritisch-bainitische Pipelinestähle kritische Wasserstoffkonzentrationen von 0,2 ppm bis 1,8 ppm gefunden. Leider sind in ihrer Veröffentlichung keine mechanischen Kennwerte der Materialien angeführt.

*Kittel et al.* [299] haben HIC-Tests („hydrogen induced cracking“) mit  $H_2S$  an Pipelinestählen – Modelllegierungen ähnlich dem API 5L [33] X65 – durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchung an den fünf Stählen ( $YS \cong 530$  MPa;  $UTS \cong 630$  MPa) schlagen sie für konventionelle, ferritisch-perlitische Werkstoffe einen kritischen Wasserstoffgehalt von 0,8 ppm bis 1 ppm vor. *Hara et al.* [187] postulieren für die Initiierung von HIC im X65 hingegen einen Grenzwert von 0,3 ppm bis 2 ppm, wobei sie neben ferritisch-perlitischen Materialien auch bainitische untersucht haben, welche sie als beständiger ansehen. *Kappes et al.* [300] haben das Wachstum von Ermüdungsrissen in X65 bei Beladung in einer  $H_2S$ -gesättigten Lösung untersucht. Eine oberflächennahe Wasserstoffkonzentration von 0,58 ppm hat das Risswachstum im Werkstoff ( $YS = 471$  MPa) signifikant beschleunigt.

Wang [301] hat für den ferritisch-perlitischen Pipelinestahl X70 ( $Y_S = 583 \text{ MPa}$ ) eine kritische Wasserstoffkonzentration von rund 1 ppm gefunden. Über diesem Wert hat er eine lineare Abnahme der Bruchzähigkeit mit steigendem Wasserstoffgehalt beobachtet.

In Abbildung 2.69 ist der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an diffusionsfähigem Wasserstoff und der Zeit bis zum Versagen von gekerbten CLT-Proben aus hochfestem Stahl dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegt der kritische Gehalt an diffusionsfähigem Wasserstoff für den hochfesten, martensitischen Stahl bei 0,20 ppm. Das Limit des perlitischen Stahls mit gleicher Festigkeit liegt bei 0,41 ppm.



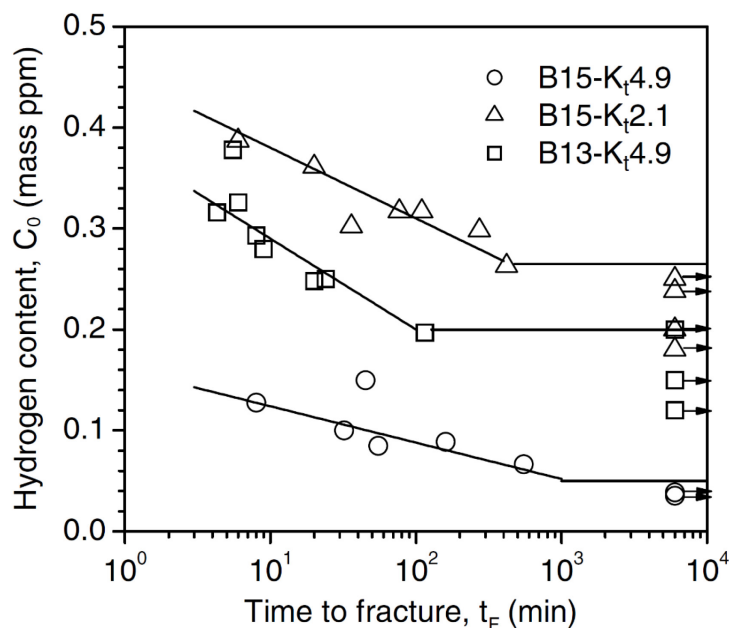
**Abbildung 2.69:** Zusammenhang zwischen dem Gehalt an diffusionsfähigem Wasserstoff und der Zeit bis zum Versagen von gekerbten CLT-Proben aus vollkommen perlitischem (,FP';  $UTS = 1639 \text{ MPa}$ ) und angelassen martensitischem (,TM';  $UTS = 1621 \text{ MPa}$ ) hochfestem Stahl [186]

Asahi *et al.* [261] haben 4-Punkt-Biegeversuche an zwei martensitischen Modelllegierungen ( $Y_S = 1009 \text{ MPa}$ ;  $UTS = 1062 \text{ MPa}$  und  $Y_S = 1155 \text{ MPa}$ ;  $UTS = 1212 \text{ MPa}$ ) in  $H_2S$ -haltigen Lösungen durchgeführt. Für das Material mit der niedrigeren Festigkeit postulieren sie einen kritischen Wasserstoffgehalt von 2,5 ppm, beim höherfesten sind es 0,4 ppm. Basierend auf ihren Ergebnissen haben die Autoren Gleichungen zur Berechnung des kritischen Wasserstoffgehalts von martensitischen Stählen für ,oil country tubular goods' (OCTG)-Anwendungen aufgestellt und schlagen für den API 5CT [39] L80 einen Grenzwert von 22,8 ppm sowie 1,3 ppm für den P110 vor. Bei einem Stahl mit einer Streckgrenze von 765 MPa lässt sich ein kritischer Wasserstoffgehalt von 8,2 ppm berechnen. Da der Wasserstoffgehalt in den Versuchen, welche diesen Erkenntnissen als Grundlage

dienen, nicht auf herkömmliche Weise gemessen, sondern mithilfe von Ergebnissen aus Permeationsversuchen berechnet wurde [261], sollten die angeführten Grenzwerte mit Vorsicht verwendet werden.

Ein Wasserstoffgehalt von 1,93 ppm hat beim martensitischen Stahl 3,5NiCrMoV (YS = 661 MPa, UTS = 782 MPa) in ‚linearly increasing stress tests‘ (LIST) kein unterkritisches Risswachstum und auch keine messbare Reduktion der Duktilität verursacht, wobei auf der Bruchfläche sehr wohl spröde Bereiche beobachtet wurden [35,55].

Abbildung 2.70 zeigt die Ergebnisse von CLTs an beladenen Proben aus AISI 4135 (34CrMo4). Der kritische Wasserstoffgehalt für dieses Material liegt – je nach Schärfe der Kerbe und Festigkeit, die aufgrund der Anlasstemperatur eingestellt wurde – zwischen 0,06 ppm und 0,25 ppm [266]. Proben aus dem härtesten Material mit einer sanften Kerbe sind in diesem Fall unempfindlicher gegenüber Wasserstoffversprödung als jene, die aus dem Werkstoff mit der niedrigeren Festigkeit gefertigt und schärfer gekerbt sind. *Wang et al.* [263] haben ungekerbte Proben aus dem Stahl mit der niedrigeren Festigkeit in Langsamzugversuchen getestet und bei einem Wasserstoffgehalt von 1,2 ppm eine deutliche Reduktion der Bruchdehnung, jedoch keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit festgestellt.



**Abbildung 2.70:** Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffgehalt und der Zeit bis zum Versagen von gekerbten CLT-Proben aus AISI 4135 (34CrMo4; angelassener Martensit). B13: YS = 1235 MPa; UTS = 1320 MPa. B15: YS = 1320 MPa; UTS = 1450 MPa. K<sub>t</sub>2.1: Kerbradius = 0,8 mm. K<sub>t</sub>4.9: Kerbradius = 0,1 mm. Belastung: 90 % UTS [266]

*Lovicu et al.* [214] haben zwei martensitische hochfeste Stähle untersucht (YS = 1205 MPa; UTS = 1305 MPa und YS = 1410 MPa; UTS = 1520 MPa). Für den höherfesten Werkstoff haben sie eine kritische Wasserstoffkonzentration von 1 ppm gefunden, bei jenem mit der niedrigeren Festigkeit waren es 4 ppm [214].

Bei einer Belastung in der Höhe der Streckgrenze versagte der bainitische, hochfeste Stahl Ck67 (UNS G10700; YS > 2000 MPa, UTS  $\cong$  2200 MPa) ab einem Gesamtwasserstoffgehalt von 1,5 ppm. Die ebenfalls bainitische, Mo-modifizierte Version des Werkstoffs wies bei gleicher Festigkeit einen Grenzwert von 0,7 ppm auf [302].

### **Grenzwerte von hochlegierten ferritischen und martensitischen Stählen**

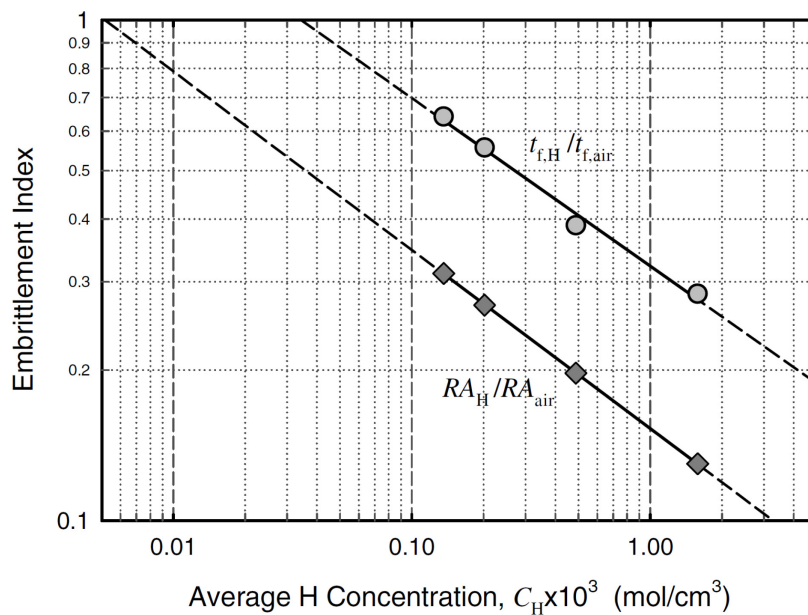
*Thomas et al.* [181] berichten von einem rapiden, kontinuierlichen Abfall der Bruchzähigkeit des ultrahochfesten, martensitischen Stahls ‚AerMet 100‘ (YS = 1765 MPa; UTS = 1985 MPa) bei einem Gesamtwasserstoffgehalt zwischen 0,3 ppm (unbelasteter Zustand, kein diffusionsfähiger Wasserstoff) und 10 ppm (ca. 0,8 ppm diffusionsfähiger Wasserstoff). Darüber fällt die Abnahme deutlich flacher aus.

*Hüter et al.* [303] haben Langsamzugversuche an wasserstoffbeladenen Proben aus dem kaltgewalzten, martensitischen Chromstahl X20Cr13 (UTS = 1046 MPa) durchgeführt. Ein Wasserstoffgehalt von 5 ppm bewirkte zwar keine Abnahme der Zugfestigkeit, führte aber zu einer Bruchfläche mit spröden Merkmalen. Die unbelasteten Proben (1,5 ppm H) brachen duktil [303].

### **Grenzwerte von Duplexstählen bei Beladung in Elektrolyten**

In Abbildung 2.71 ist der Einfluss des Gesamtwasserstoffgehalts auf die Versprödungsneigung eines 23Cr-5Ni-3Mo Duplexstahls dargestellt.

Werden die Werte im doppellogarithmischen Diagramm extrapoliert, ergibt sich für diesen Werkstoff ein Grenzwert von rund 0,7 ppm, ab dem ein Abfall der Brucheinschnürung zu erwarten ist. Zwischen Wasserstoffkonzentrationen von rund 26 ppm und 64 ppm haben *Zakroczymski et al.* [304] die beginnende Abnahme der Zugfestigkeit beobachtet. Dabei ist zu beachten, dass die Autoren den Wasserstoffgehalt nicht direkt gemessen, sondern mittels elektrochemischer Desorption bestimmt haben.

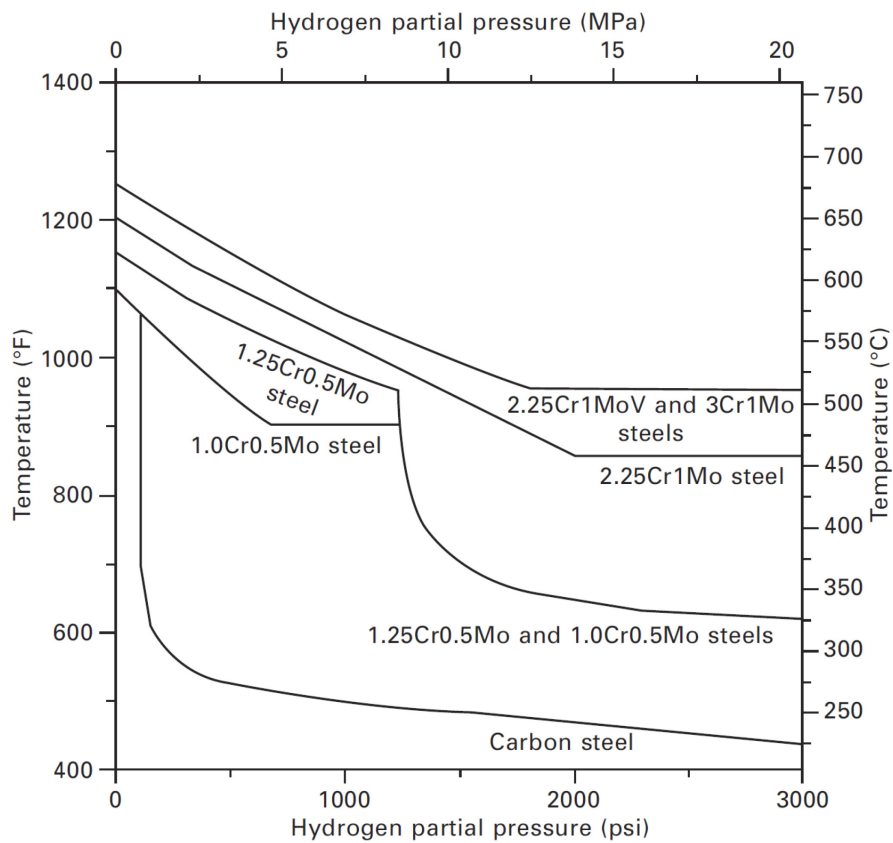


**Abbildung 2.71:** Einfluss des Gesamtwasserstoffgehalts auf den Versprödungsindex bezogen auf die Brucheinschnürung ( $RA_H/RA_{Air}$ ) und die Zeit bis zum Versagen ( $t_{f,H}/t_{f,Air}$ ) eines 23Cr-5Ni-3Mo Duplexstahls ( $YS \cong 550$  MPa). Ergebnisse aus Langsamzugversuchen an vorbelasteten Proben mit fortgesetzter Belastung.  $1 \times 10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup> entspricht 12,8 ppm [304]

Griffiths und Turnbull [57] haben in SSRTs an beladenen Proben aus Duplexstahl 2205 ( $YS = 552$  MPa) zwischen 100 ppm und 250 ppm Wasserstoff im Material einen Abfall der Bruchdehnung um mehr als 50 % beobachtet. Galvanische Effekte durch den Kontakt zu Kohlenstoffstahl in einem angesäuerten,  $H_2S$ -haltigen Medium bei 80 °C waren ausreichend, um den Duplexstahl bis zu einem Wasserstoffgehalt von rund 100 ppm kathodisch zu beladen. Die Diskrepanz zwischen diesem Grenzwert und jenem, der im vorigen Absatz genannt wurde, kann damit erklärt werden, dass auch Griffiths und Turnbull [57] den Wasserstoffgehalt nicht gemessen, sondern aus den Ergebnissen von Permeationsversuchen berechnet haben.

### Hochtemperatur-Wasserstoffangriff

Das unter dem Namen ‚high temperature hydrogen attack‘ (HTHA) bekannte Phänomen tritt ausschließlich bei hohen Temperaturen und Wasserstoffdrücken auf [26]. Wasserstoff dringt in atomarer Form in den niedriglegierten Stahl ein und reagiert mit dem Kohlenstoff der Carbide zu Methan, sodass es aufgrund dessen Sprengwirkung zu Schädigungen im Material kommt [305]. In Abbildung 2.72 sind die sogenannten ‚Nelson curves‘ dargestellt, welche die Einsatzgrenzen verschiedener Stähle für Wasserstoffanwendungen bei hohen Temperaturen aufzeigen.



**Abbildung 2.72:** Einsatzgrenzen verschiedener Stähle für Wasserstoffanwendungen bei hohen Temperaturen („Nelson curves“) [26]









Stähle mit stabileren Carbiden sind weniger anfällig gegenüber HTHA [305]. Eine detailliertere Beschreibung der Einsatzgrenzen findet sich in der API RP 941 [306]. Da sich das Phänomen HTHA in Mechanismus und Bedingungen, unter denen es auftritt, grundlegend von der Wasserstoffversprödung unterscheidet, sollte es an dieser Stelle lediglich kurz behandelt werden, um Verwechslungen vorzubeugen. Für den folgenden, praktischen Teil der vorliegenden Arbeit hat es keine weitere Relevanz.

## 3 Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Werkstoffe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei niedriglegierte Stähle, vier chemisch beständige Stähle sowie eine Nickelbasislegierung experimentell untersucht. In Tabelle 3.1 sind die Kurzbezeichnungen, die in der Öl- und Gasindustrie gebräuchlichen Werkstoffnummern, die zur Verfügung gestellte Form und die in später folgenden Diagrammen verwendete farbliche Kennzeichnung der getesteten Werkstoffe angeführt.

**Tabelle 3.1:** Bezeichnungen und zur Verfügung gestellte Form der untersuchten Werkstoffe

Kurzbezeichnung	Werkstoffnummer	Form	Farbcode
L80	API 5CT L80 Type 1	Rohr aus Produktion	
42CrMo4	UNS G41400	Rohr aus Produktion	
P110	API 5CT P110	Rohr aus Produktion	
Super 13Cr	UNS S41426	Rohr aus Produktion	
Duplex 2205	UNS S31803	Rohr aus Produktion	
Sanicro 28	UNS N08028	Rohr aus Produktion	
A975	-	Kaltgezogene Stange (27 % KV)	
L718	UNS N07718	Rohr aus Versuchswalzung	











Die niedriglegierten Stähle L80, P110 (beide nach API 5CT [39]) und 42CrMo4 wurden in Form von Futterrohr-Abschnitten („casing tube sections“) aus der Produktion der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG in Kindberg (VATK) zur Verfügung gestellt. Die chemisch beständigen Stähle Super 13Cr, Duplex 2205 und Sanicro 28 wurden vom Vallourec Research Center France – ebenfalls in Form von Rohren aus der Produktion – überlassen. Die Proben aus A975 wurden einer kaltgezogenen Stange mit 27 % Kaltverformung entnommen. Das Rohr aus der Nickelbasislegierung L718 stammt aus einer Versuchswalzung der Schoeller Bleckmann Edelstahlrohr GmbH. A975 und L718 wurden von der voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG bereitgestellt.

### **3.1.1 Chemische Analyse**

Die chemische Zusammensetzung von Proben aller acht Werkstoffe wurde mit einem Funkenspektrometer analysiert. Die Ergebnisse der optischen Emissionsspektrometrie (OES) an den Materialien sind in Tabelle 3.2 wiedergeben.









**Tabelle 3.2:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe [wt.%]

Werkstoff		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Ti	Co	Al	Fe	N
L80		0,33	0,21	1,38	0,017	0,009	0,02	0,25	0,02	0,01	0,002	0,001	0,002	<0,01	0,022	bal.	0,0046
42CrMo4		0,42	0,27	0,85	0,014	0,012	0,01	1,01	0,02	0,17	0,002	0,001	0,002	<0,01	0,027	bal.	0,0069
P110		0,31	0,21	1,36	0,011	0,007	0,02	0,24	0,02	0,01	0,002	0,001	0,002	<0,01	0,037	bal.	0,0047
Super 13Cr		0,022	0,30	0,43	0,023	0,001	0,08	12,09	5,84	1,93	0,051	<0,001	0,161	0,03	0,021	bal.	0,0174
Duplex 2205		0,027	0,53	1,60	0,025	0,001	0,18	22,23	5,18	3,16	0,067	0,001	0,003	0,05	0,018	bal.	0,1927
Sanicro 28		0,016	0,39	1,59	0,017	0,007	1,21	27,03	30,65	3,34	0,059	0,019	0,009	0,06	0,015	bal.	0,0773
A975		0,015	0,22	2,59	0,018	0,007	0,05	27,34	28,81	3,17	0,084	0,011	0,011	0,07	0,013	bal.	0,2218
L718		0,026	0,06	0,09	0,013	0,006	0,05	17,23	54,44	2,98	0,056	5,19	1,00	0,25	0,493	17,97	-

### 3.1.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 3.3 angeführt. Zusätzlich zur Einheit MPa sind die Werte auch in der innerhalb der Öl- und Gasindustrie gängigen Einheit ksi angegeben. Die zugrundeliegenden Zugversuche wurden an nicht-normkonformen Minizugproben mit einer Messlänge von 25 mm durchgeführt, deren runder Querschnitt einen Durchmesser von 3 mm hatte. Detailliertere Informationen zur Probengeometrie sind in Abschnitt 3.2.1 zu finden. Die Dehnrate bei den Zugversuchen betrug  $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabelle 3.3:** Mindeststreckgrenze („specified minimum yield strength“; SMYS), Streckgrenze („yield strength“; YS), Zugfestigkeit („ultimate tensile strength“; UTS) und Bruchdehnung („fracture elongation“; A) der untersuchten Werkstoffe. Dehnrate  $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Werkstoff		SMYS		YS		UTS		A
		[MPa]	[ksi]	[MPa]	[ksi]	[MPa]	[ksi]	[%]
L80		552	80	607	88	721	105	17,3
42CrMo4		750	109	765	111	1014	147	12,1
P110		758	110	921	134	1015	147	8,4
Super 13Cr		655	95	737	107	905	131	13,1
Duplex 2205		758	110	822	119	885	128	16,5
Sanicro 28		758	110	761	110	856	124	18,6
A975		1034	150	1031	150	1103	160	14,1
L718		1034	150	1099	159	1197	174	6,9

### 3.1.3 Gefüge

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden Proben aller Werkstoffe eingebettet, geschliffen, poliert, geätzt und unter dem Lichtmikroskop (LIMI) betrachtet.

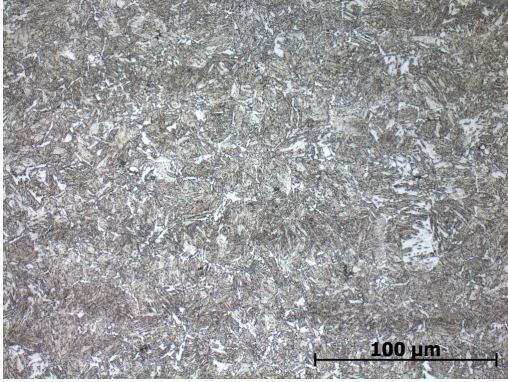
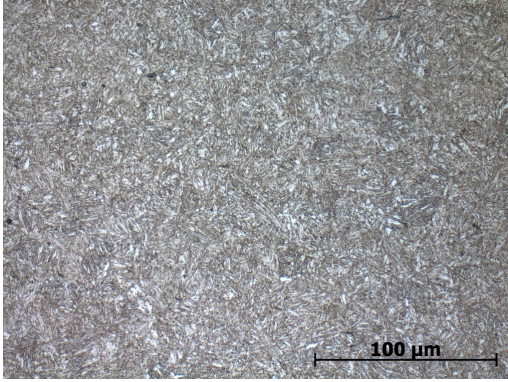
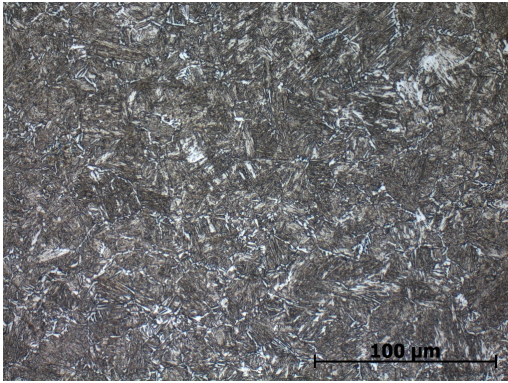
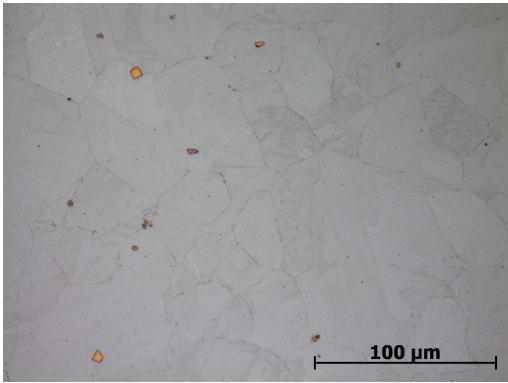
In Tabelle 3.4 sind die Gefüge der untersuchten niedriglegierten Stähle und des höherlegierten Super 13Cr beschrieben. Alle drei niedriglegierten Stähle bestehen aus angelassenem Martensit. Die Größe der ehemaligen Austenitkörner liegt einheitlich zwischen 20 µm und 40 µm. Die Stähle L80 und P110 weisen Korngrenzenferrit auf.

An den niedriglegierten Stählen wurde zusätzlich der Restaustenitgehalt mittels Röntgendiffraktometrie („X-ray diffraction“; XRD) mit  $Mo\ K\alpha$  Strahlung in einem „Bruker D8 DISCOVER“ nach ASTM E975-13 [307] bestimmt. Die Proben wurden vor der Analyse mit  $SiC$ -Papier nass geschliffen (Körnung 120, 320 und 500) und eine 150 µm dicke Schicht wurde elektrochemisch abgetragen. Der Restaustenitgehalt lag für L80, 42CrMo4 und P110 jeweils unter der in der Norm angegebenen Nachweisgrenze von 1 %.

Das Gefüge des Super 13Cr besteht ebenfalls aus angelassenem Martensit. Da der Schliff schwach geätzt war, wurde eine zusätzliche Aufnahme mit polarisiertem Licht angefertigt, um die Annahme zu bestätigen. An den Grenzen der ehemaligen Austenitkörner (Korngröße rund 20 µm bis 40 µm) sind einige wenige Ausscheidungen auszumachen. Bei den kantigen, gelben Teilchen handelt es sich um Titancarbonitride.

Der Restaustenitgehalt des Super 13Cr wurde von der voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG nach dem magnetinduktiven Messverfahren mit  $16 \pm 4\%$  bestimmt

**Tabelle 3.4:** Gefüge der untersuchten niedriglegierten Stähle und des höherlegierten Super 13Cr

Werkstoff	Gefüge längs der Walzrichtung (Vergrößerung 500-fach)	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Beschreibung
L80 <span style="color: green;">■</span>		20 – 40	Nital-Ätzung angelassener Martensit + Korngrenzenferrit zeilig
42CrMo4 <span style="color: yellow;">■</span>		20 – 40	Nital-Ätzung angelassener Martensit zeilig
P110 <span style="color: orange;">■</span>		20 – 40	Nital-Ätzung angelassener Martensit + Korngrenzenferrit zeilig
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span>		20 – 40	V2A-Beize angelassener Martensit

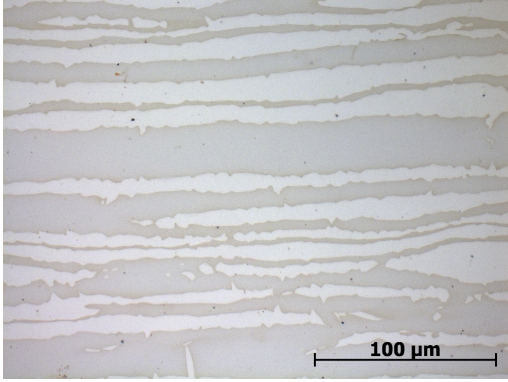
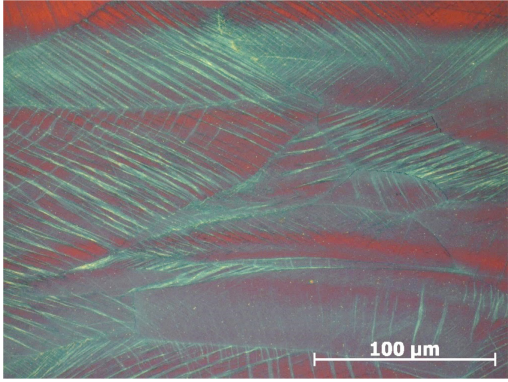
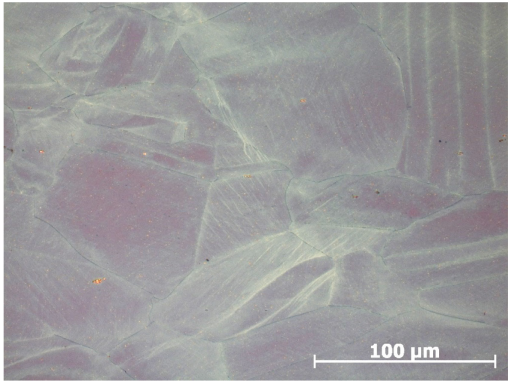
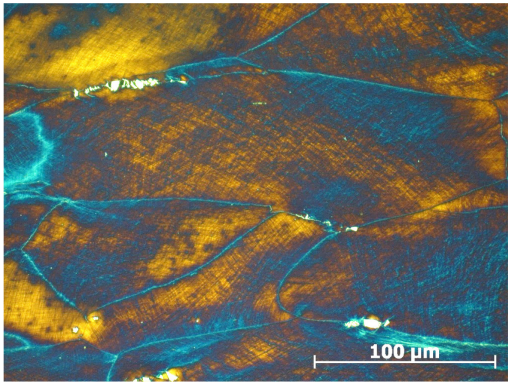
Die Gefüge der übrigen hochlegierten Stähle sowie der untersuchten Nickelbasislegierung sind in Tabelle 3.5 beschrieben.

Der Duplex 2205 weist ein zeiliges Gefüge auf. Bei den dunklen Bereichen handelt es sich um Ferrit, bei den hellen um Austenit. Der Anteil des Ferrits beträgt rund 55 %. Obwohl auf den Gefügebildern nicht ersichtlich, ist aufgrund von Herstellerangaben und der hohen Festigkeit davon auszugehen, dass eine kaltverfestigte Mikrostruktur vorliegt.

Das Gefüge des Sanicro 28 sowie jenes des A975 besteht aus kaltverformtem Austenit. Die Korngröße beider Werkstoffe beträgt rund 200  $\mu\text{m}$  bis 400  $\mu\text{m}$ .

Der L718 weist ein austenitisches Gefüge mit einer Korngröße von rund 100  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  auf. Zudem sind kantige Primärausscheidungen (hell, NbC) erkennbar

**Tabelle 3.5:** Gefüge der hochlegierten Stähle sowie der untersuchten Nickelbasislegierung

Werkstoff	Gefüge längs der Walz- bzw. Ziehrichtung (Vergrößerung 500-fach)	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Beschreibung
Duplex 2205		–	Elektrolytische Ätzung mit NaOH Ferrit + Austenit zeilig
Sanicro 28		200 – 400	Farbätzung nach Beraha kaltverformter Austenit
A975		200 – 400	Farbätzung nach Beraha kaltverformter Austenit
L718		100 – 300	Farbätzung nach Beraha Austenit + NbC-Ausscheidungen

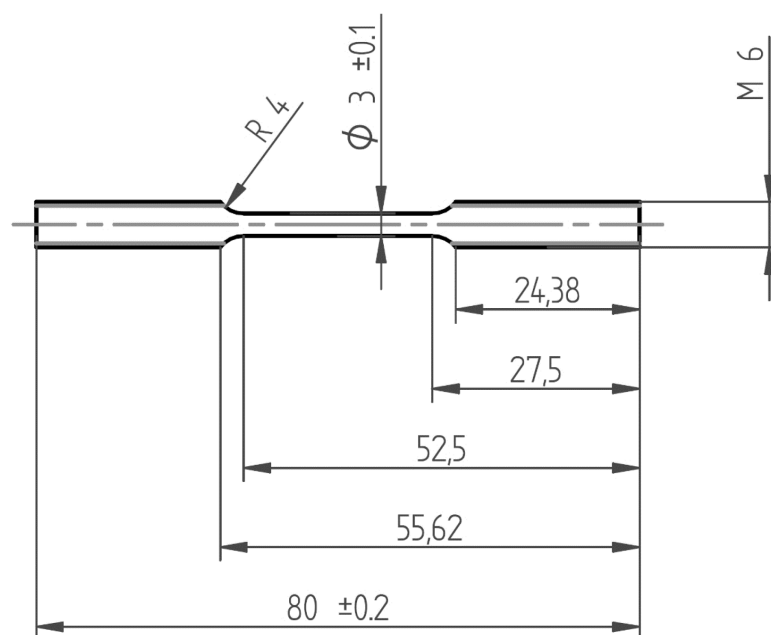
## 3.2 Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

Um herauszufinden, wie viel Wasserstoff die Werkstoffe unter bestimmten Bedingungen absorbieren und wie sich diese Bedingungen auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe auswirken, wurden parallel zwei Arten von Experimenten durchgeführt: Auslagerungstests und Versuche unter konstanter Last („constant load tests“; CLTs). Zusätzlich wurde nach Versuchen bei 1 bar sowie jenen bei erhöhtem Druck unterteilt.

### 3.2.1 Versuche unter konstanter Last bei 1 bar

Die bei CLTs vorliegende Zugbelastung steigert die Wasserstoffaufnahme und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit, dass diffusionsfähiger Wasserstoff einen Riss initiiert bzw. wachsen lässt [130]. Die bei diesen Tests übliche, lange Versuchsdauer begünstigt die Diffusion [15].

Um eine rasche Wasserstoffsättigung der Messlänge zu ermöglichen und damit unter beengten Platzverhältnissen – mittels einer Feder – eine ausreichend große Kraft zum Erreichen einer bestimmten Zugspannung aufgebracht werden konnte, wurden bei den CLTs spezielle Minizugproben mit einer Messlänge von 25 mm entwickelt, deren runder Querschnitt einen Durchmesser von 3 mm hatte. Die Geometrie ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

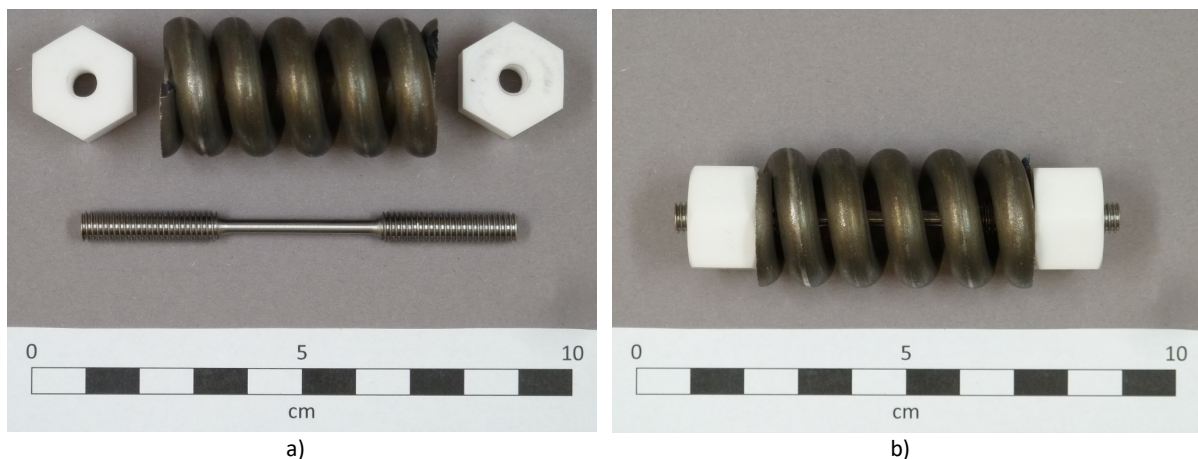


**Abbildung 3.1:** Probengeometrie der Minizugproben für die CLTs (Maße in mm)



Um möglichst nahe an realen Bedingungen zu testen, wurden die Zugproben nicht poliert, sondern im spanend bearbeiteten Zustand verwendet. Der arithmetische Mittenrauwert ( $R_a$ ) der Probenoberfläche lag im Bereich von  $1,6 \mu\text{m}$  bis  $3,2 \mu\text{m}$ . Vor den Versuchen wurden die Proben im Ultraschallbad mit einmalig gebrauchtem und anschließend mit frischem Aceton gereinigt.

Die Zugbelastung in der Höhe von 90 % der Mindeststreckgrenze (SMYS) wurde mittels einer Feder aus der Kobaltbasislegierung MP35N aufgebracht, die zwei mit der Probe verschraubte Muttern auseinander gedrückt hat. Bei den Stählen mit einer Mindeststreckgrenze bis 758 MPa wurden Muttern aus elektrisch nichtleitender Zirkonoxidkeramik verwendet, um galvanische Effekte auszuschalten. Bei A975 und L718 wurden aufgrund der hohen Festigkeit Muttern aus ersterem Material verwendet. Abbildung 3.2 zeigt eine CLT-Probe nebst Keramikmuttern und Feder sowie den gesamten Probenzusammenbau für die CLTs.



**Abbildung 3.2:** a) Keramikmuttern, Feder sowie CLT-Probe und b) Probenzusammenbau für die CLTs

Der minimale, sich in der Messlänge befindliche Durchmesser jeder Probe wurde vermessen und die Kraft berechnet, welche zum Erreichen der Spannung von 90 % der SMYS nötig war. Der Probenzusammenbau wurde in eine eigens angefertigte Einspannvorrichtung innerhalb einer Universalprüfmaschine durchgeführt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.3 ersichtlich. Für jede Festigkeitsklasse wurde in der Software der Prüfeinrichtung ein Blockprogramm erstellt, damit bei Eingabe des Probendurchmessers die Feder genau bis zu jener Kraft gestaucht wurde, bei welcher die gewünschte Spannung in der Probe vorlag. Die gestauchte Feder wurde fixiert, indem die untere Mutter handfest angezogen wurde. Anschließend wurde das Querhaupt der Universalprüfmaschine langsam nach oben verfahren und der gespannte Probenzusammenbau aus der Einspannvorrichtung entnommen.



a)



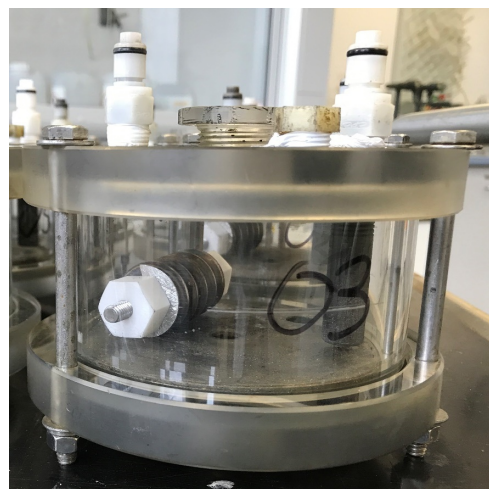
b)

**Abbildung 3.3:** Einspannen der CLT-Proben: a) Gesamter Aufbau und b) Detailaufnahme der Einspannvorrichtung mit Probenzusammenbau

Die CLTs bei 1 bar wurden in Zellen durchgeführt, die normalerweise für Tests nach der ‚Method A‘ der NACE TM0177 [289] verwendet werden. In Abbildung 3.4 ist eine Zelle mit eingelegter CLT-Probe dargestellt.



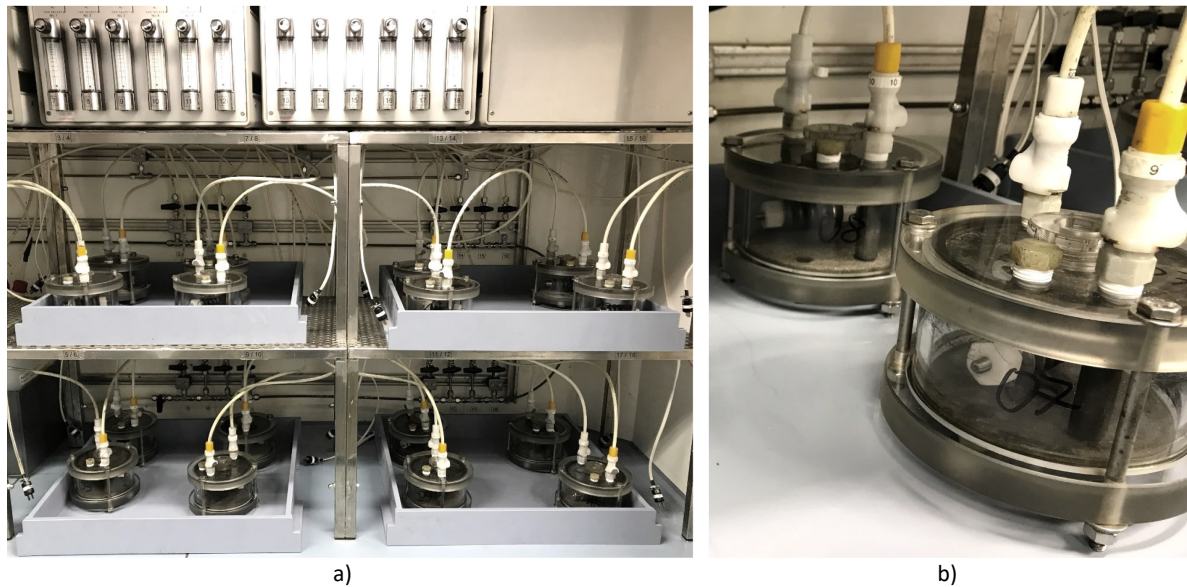
a)



b)

**Abbildung 3.4:** a) Platzierung des Probenzusammenbaus in der Zelle und b) verschlossene Zelle mit Probenzusammenbau

Die abgedichteten Zellen wurden in einem Abzug des Sauergaslabors der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG in Kindberg platziert und an die Gasversorgung angeschlossen (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Angeschlossene Zellen für die CLTs: a) im Abzug und b) Detailaufnahme

Als Medium wurde bei diesen Versuchen die ‚Solution A‘ der NACE TM0177 [289] verwendet. Dabei handelt es sich um eine  $H_2S$ -gesättigte wässrige Lösung mit 5,0 wt.%  $NaCl$  und 0,5 wt.% Essigsäure ( $CH_3COOH$ ). Vor Beginn der Tests wurde die Lösung in die Zellen gefüllt und – wie in der Norm beschrieben – mit Inertgas ( $N_2$ ) gespült. Der pH-Wert der Lösung vor dem Einfüllen lag innerhalb der in der Norm definierten Grenzen von 2,6 bis 2,8. Zum Versuchsstart wurde die Gasspülung von  $N_2$  auf  $H_2S$  umgeschaltet. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und dauerten 14 Tage.

Die Zellen wurden in unregelmäßigen Abständen optisch überprüft, um den Versagenszeitpunkt von CLT-Proben besser eingrenzen zu können. Gebrochene Proben wurden sogleich ausgebaut und ausgewählte Brüche wurden unter dem Stereomikroskop (STEMI) bzw. im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

### 3.2.2 Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck

Auch wenn chemische bzw. elektrochemische Methoden eine versuchstechnisch einfach zu realisierende Variante der Wasserstoffbeladung darstellen, sind sie aufgrund der meist sehr hohen Fugazität des Wasserstoffs und den damit einhergehenden steilen Konzentrationsgradienten nur bedingt geeignet, um Werkstoffe auf ihre Anfälligkeit gegenüber Versprödung in gasförmigem  $H_2$  zu untersuchen [258]. Aus diesem Grund wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit ein Prüfstand aufgebaut, dessen Herzstück 40 Rohrautoklaven bilden, in denen Werkstoffe unter Wasserstoffdrücken von mehr als 100 bar geprüft werden können. Abbildung 3.6 zeigt einen solchen Autoklaven.



**Abbildung 3.6:** Rohrautoklav aus ‚Alloy 625‘

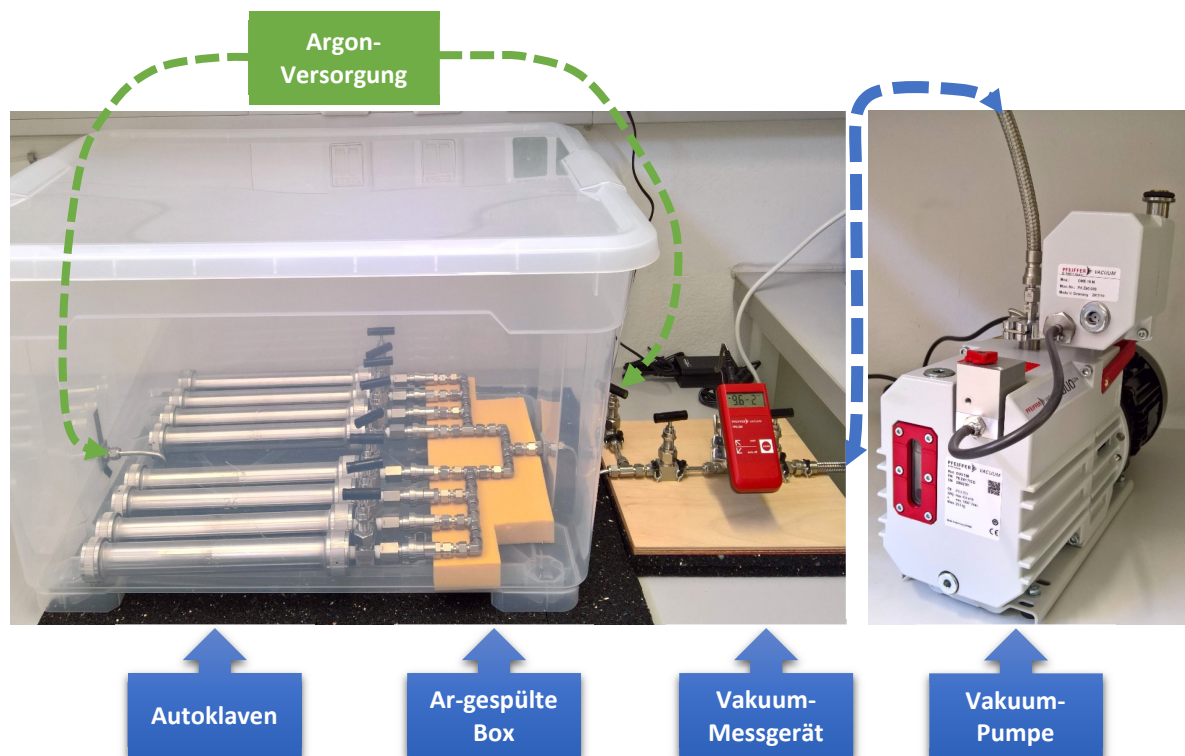
Die Autoklaven wurden aus der Nickelbasislegierung ‚Alloy 625‘ gefertigt und hatten jeweils ein Leervolumen von rund 185 ml. An deren Füllöffnungen wurden Nadelventile und Schnellkupplungen angebracht, welche aus 316L bestanden. In Abbildung 3.7 ist der Probeneinbau dargestellt, welcher zusammen mit einer – diesen umhüllenden – PTFE-Folie (Polytetrafluorethylen) in die Autoklaven eingebracht wurde.



**Abbildung 3.7:** Probeneinbau für die Versuche bei erhöhtem Druck: Wasserstoffprobe (1), Coupon (2), Probensammenbau für CLTs (3) und PTFE-Teile (dazwischen, weiß)

Die in Abbildung 3.7 dargestellte Wasserstoffprobe (1) wird in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Der Coupon (2) diente der Bestimmung des Massenabtrags bzw. zum Nachweis von Lochkorrosion und weiteren lokalen Korrosionsphänomenen. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Wasserstoffversprödung liegt, wird nachfolgend von einer detaillierten Auswertung der Beobachtungen am Coupon abgesehen. Der Probenzusammenbau für die CLTs (3) war durch PTFE-Teile mit den anderen beiden Proben verbunden.

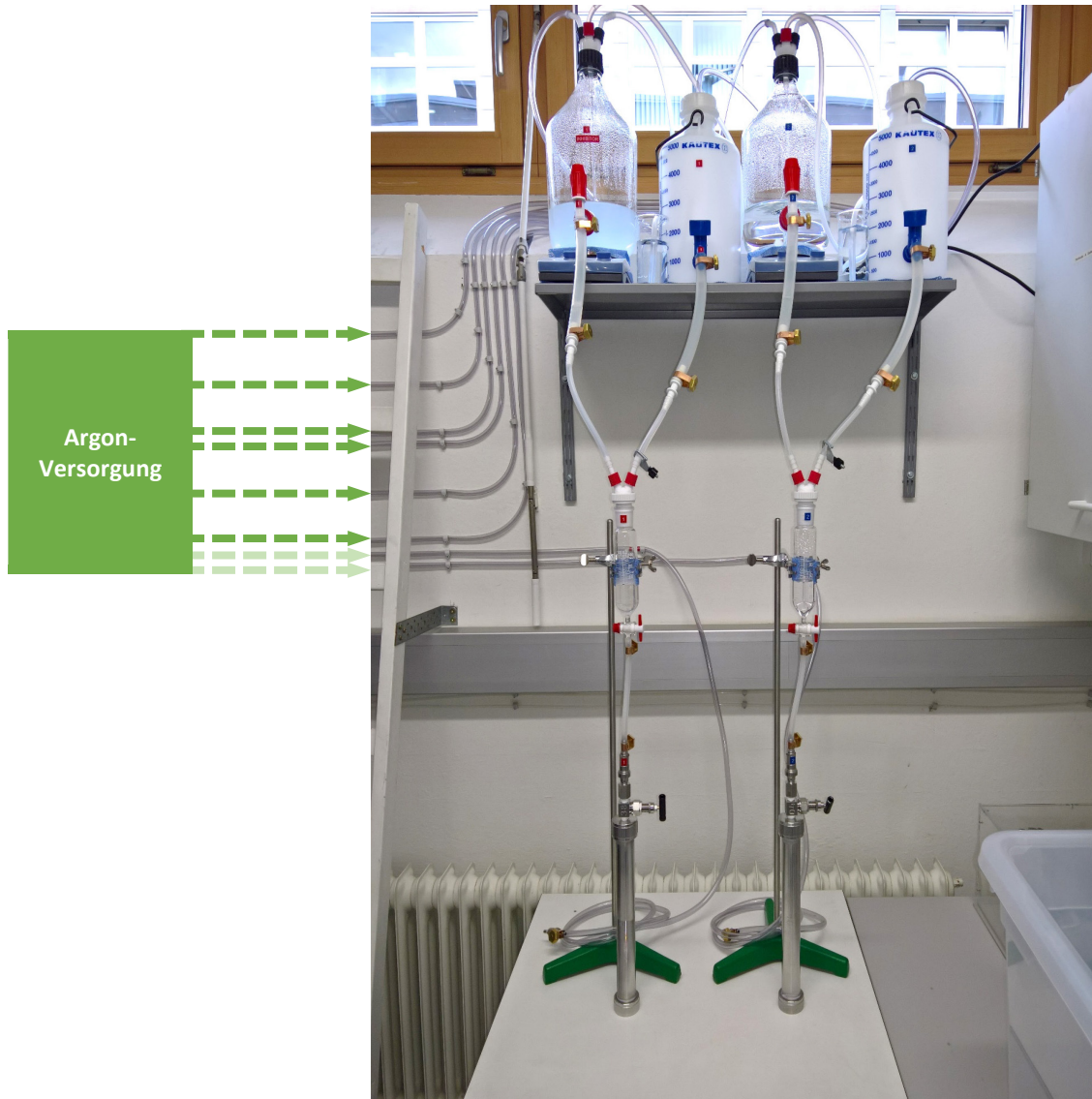
Nach dem Einbringen des Probeneinbaus in die Autoklaven wurden diese dicht verschlossen und sechs Mal bis zu einem Druck von  $2 \times 10^{-1}$  mbar oder darunter evakuiert. Zwischen den Evakuierungsschritten wurden sie jeweils mit rund 2 bar Argon (Ar) geflutet. Dieser Vorgang diente dem Entfernen von Sauerstoff. Restsauerstoff könnte – wie in Abschnitt 2.1.5 erläutert – die Wasserstoffaufnahme in die Proben reduzieren. Abbildung 3.8 zeigt die zur Evakuierung der Autoklaven verwendete Station.



**Abbildung 3.8:** Evakuierungsstation für die Rohrautoklaven

Die Autoklaven wurden innerhalb einer Ar-gefluteten Box evakuiert, damit aufgrund der unvermeidlichen Leckrate bzw. beim Abkoppeln keine Luft angesaugt wurde. Bei einigen Versuchen wurde im nächsten Schritt mithilfe des Vakuums ein Elektrolyt in die Autoklaven gesaugt. Dieser wurde vorab in eine bereits mit Argon freigespülte Füllstation eingebracht und ebenfalls mit dem Inertgas gespült, um den gelösten Sauerstoff auszutreiben. Es wurden jeweils 50 ml Elektrolyt zudosiert, was

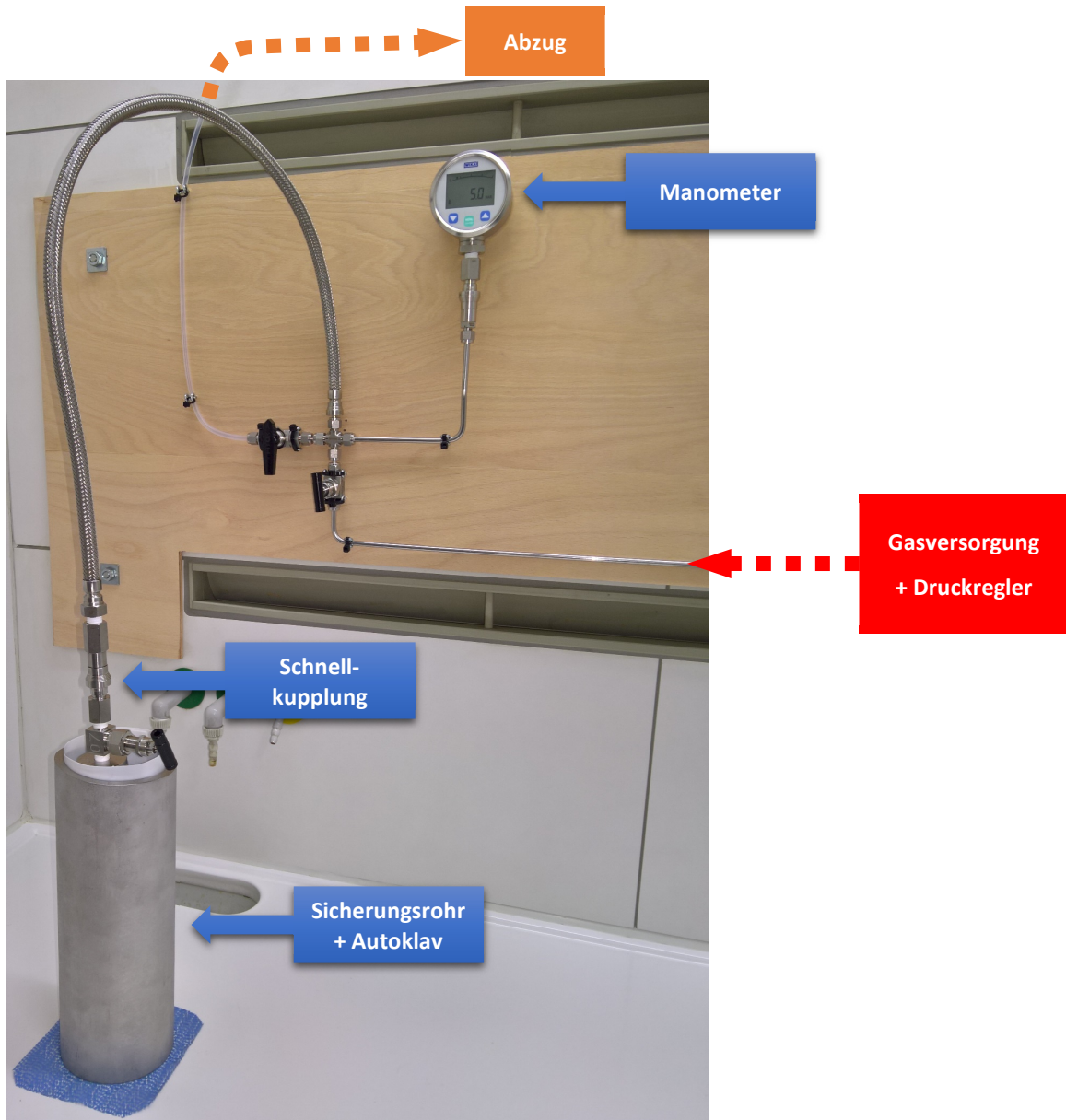
40 % des – nach dem Einbringen des Probeneinbaus – im Autoklav verbleibenden Volumens entsprach. Die verwendete Füllstation ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Bei den weißen Kunststofftanks handelt es sich um Ar-gefüllte Ausgleichsbehälter, welche das Ansaugen von Luft in die Station während des Dosiervorgangs verhinderten.



**Abbildung 3.9:** Elektrolyt-Füllstation für die Dosierung zweier unterschiedlicher Lösungen in die Autoklaven

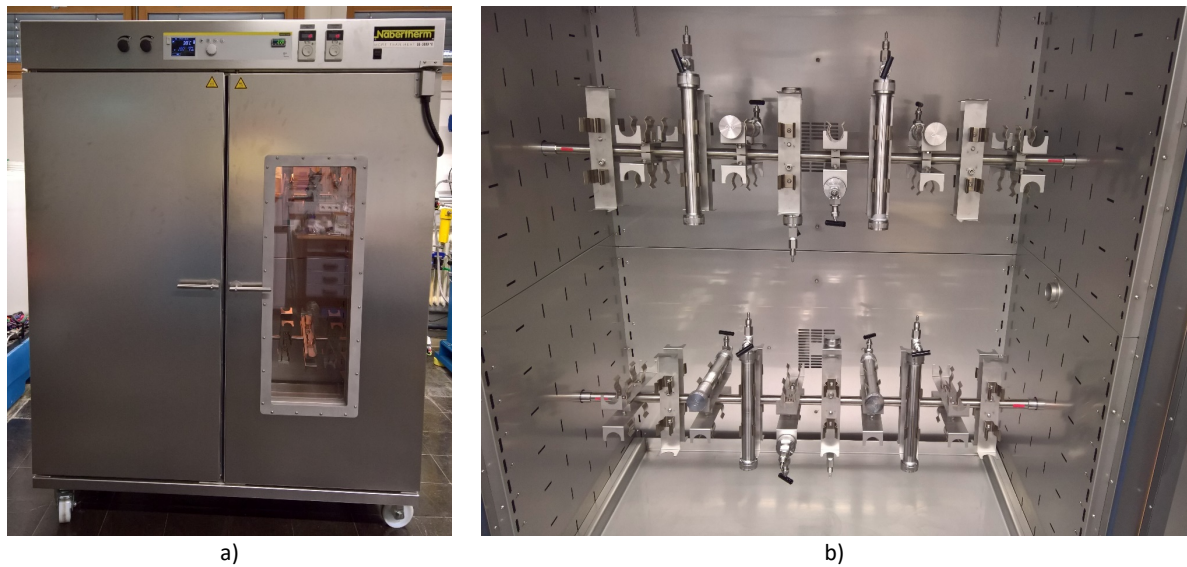
Nach dem Ansaugen der Lösung bzw. bei trockenen Versuchen direkt nach dem Evakuieren wurden die Autoklaven mit Gas gefüllt. Die in Abbildung 3.10 gezeigte Füllstation wurde vor dem Füllvorgang mehrmals mit dem jeweiligen Gas gespült und der Druckregler der Gasversorgung so eingestellt, dass am digitalen Manometer der gewünschte Druck angezeigt wurde. Die Autoklaven wurden für den Füllvorgang in ein Sicherungsrohr gestellt, wo sie gegen Umfallen gesichert waren und der Schutz im

Falle eines Lecks gewährleistet wurde. Da die Schnellkupplung zwischen Autoklav und Füllstation nicht unter hohen Drücken betätigt werden konnte, wurde das überschüssige Gas vor den Koppelvorgängen jeweils in den Abzug abgelassen.



**Abbildung 3.10:** Gas-Füllstation für die Druckbeaufschlagung der Autoklaven

Die Autoklaven wurden – wie in Abbildung 3.11 dargestellt – auf drehbaren Wellen innerhalb eines Heizschanks befestigt. Die Rotation begünstigte die Durchmischung von Gas und Elektrolyt (sofern vorhanden). Außerdem simulierte sie die Ein- und Auspeisvorgänge, welche Sonden von Untertage-Gasspeichern durchleben. Die Wellendrehzahl betrug  $1 \text{ U min}^{-1}$ .



**Abbildung 3.11:** a) Heizschrank mit b) eingebauten, drehbaren Wellen samt Halterungen für Autoklaven

Nach der vorab definierten Laufzeit der Versuche wurden die Autoklaven aus dem Heizschrank entnommen und auf einen möglichen Druckabfall aufgrund von Lecks geprüft. Nach dem Ablassen des Gases wurden sie geöffnet und die Proben entnommen. Die CLT-Proben wurden optisch begutachtet, um festzustellen, ob es zu einem Versagen gekommen ist. Ausgewählte Proben wurden unter dem STEMI auf Auffälligkeiten wie z.B. Risse untersucht.

### **Versuchsbedingungen der CLTs an allen Werkstoffen**

Die Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck wurden unter 12 verschiedenen Bedingungen an allen acht Werkstoffen durchgeführt. Bei den trockenen Tests wurde  $H_2$  sowohl mit 20 bar als auch mit 100 bar verwendet. Für die Versuche mit Elektrolyten wurde eine wässrige  $NaCl$ -Lösung mit einem Chloridgehalt von  $15\,000\text{ mg l}^{-1}$  hergestellt. Diese wurden – zusätzlich zu den bei den trockenen Tests verwendeten Gasen bzw. Drücken – auch mit 5 bar  $CO_2$  sowie einer Mischung aus 20 bar  $H_2$  und 5 bar  $CO_2$  durchgeführt. Alle Werkstoffe wurden sowohl bei  $25\text{ °C}$ , als auch bei  $80\text{ °C}$  geprüft. Unabhängig von der Prüftemperatur wurde das Gas stets bei Raumtemperatur mit dem angegebenen Druck in die Autoklaven gefüllt. Die Versuche dauerten 30 Tage. Tabelle 3.6 fasst die genannten Bedingungen zusammen.



**Tabelle 3.6:** Bedingungen der Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck (alle Werkstoffe; 30 Tage)

Medium	Gas		Temperatur	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	25 °C	80 °C
trockenes Gas	20 bar		✓	✓
	100 bar		✓	✓
Gas mit Elektrolyten	20 bar		✓	✓
	100 bar		✓	✓
15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>		5 bar	✓	✓
	20 bar	5 bar	✓	✓

✓ ... Bedingung geprüft

### Versuchsbedingungen zusätzlicher CLTs an ausgewählten Werkstoffen

Einzelne Werkstoffe wurden unter zusätzlichen Bedingungen geprüft, um verschiedene Einflüsse auf die Wasserstoffversprödung zu eruieren. So wurden z.B. die ‚nassen‘ Versuche an den niedriglegierten Stählen L80, 42CrMo4 und P110 auch mit 2000 ppm des Korrosionsinhibitors KI-3939 in der Lösung durchgeführt. Beim Inhibitor handelt es sich um ein kommerzielles Produkt, das von einem österreichischen Gasunternehmen eingesetzt wird und laut Sicherheitsdatenblatt die folgenden Substanzen enthält: 2-Butoxyethan-1-ol, Fettsäuren, Essigsäure, Benzalkoniumchlorid, Thioglycolsäure, Alkohole, Methanol.

Weiters wurden für ausgewählte Werkstoffe der Chloridgehalt, der Druck, die Temperatur und die Versuchsdauer variiert. Auch Tests mit Elektrodengiften im Elektrolyten wurden durchgeführt. Die Versuchsbedingungen der zusätzlichen CLTs an ausgewählten Werkstoffen sind in Tabelle 3.7 angeführt.

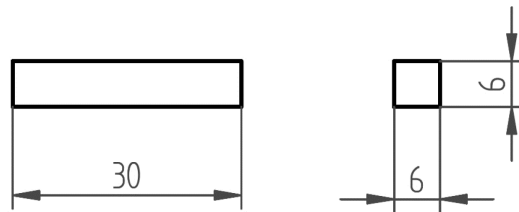
**Tabelle 3.7:** Bedingungen der zusätzlichen Versuche an ausgewählten Werkstoffen unter konstanter Last bei erhöhtem Druck

Werkstoff	Medium	Gas		Temperatur			Dauer
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	25 °C	80 °C	180 °C	
42CrMo4 <span style="color: yellow;">■</span>	trockenes Gas	100 bar			✓		14 d
L80 <span style="color: green;">■</span> & Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span>	trockenes Gas	150 bar			✓		30 d
		78 bar				✓	
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & Sanicro 28 <span style="color: cyan;">■</span>	trockenes Gas	100 bar			✓		62 d
Sanicro 28 <span style="color: cyan;">■</span>	Gas mit H <sub>2</sub> O	100 bar			✓		30 d
		20 bar		✓	✓		
L80 <span style="color: green;">■</span> , 42CrMo4 <span style="color: yellow;">■</span> & P110 <span style="color: orange;">■</span>	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> + Inhibitor	100 bar		✓	✓		30 d
			5 bar	✓	✓		
		20 bar	5 bar	✓	✓		
L718 <span style="color: teal;">■</span>	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> + 5 mg l <sup>-1</sup> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 bar		✓			30 d
	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> + 1 g l <sup>-1</sup> SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100 bar		✓			
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> & Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span>	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>	100 bar			✓		62 d
		150 bar			✓		30 d
L80 <span style="color: green;">■</span> , P110 <span style="color: orange;">■</span> , Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & A975 <span style="color: blue;">■</span>	Gas mit Elektrolyten 150 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>		30 bar		✓		30 d

✓ ... Bedingung geprüft

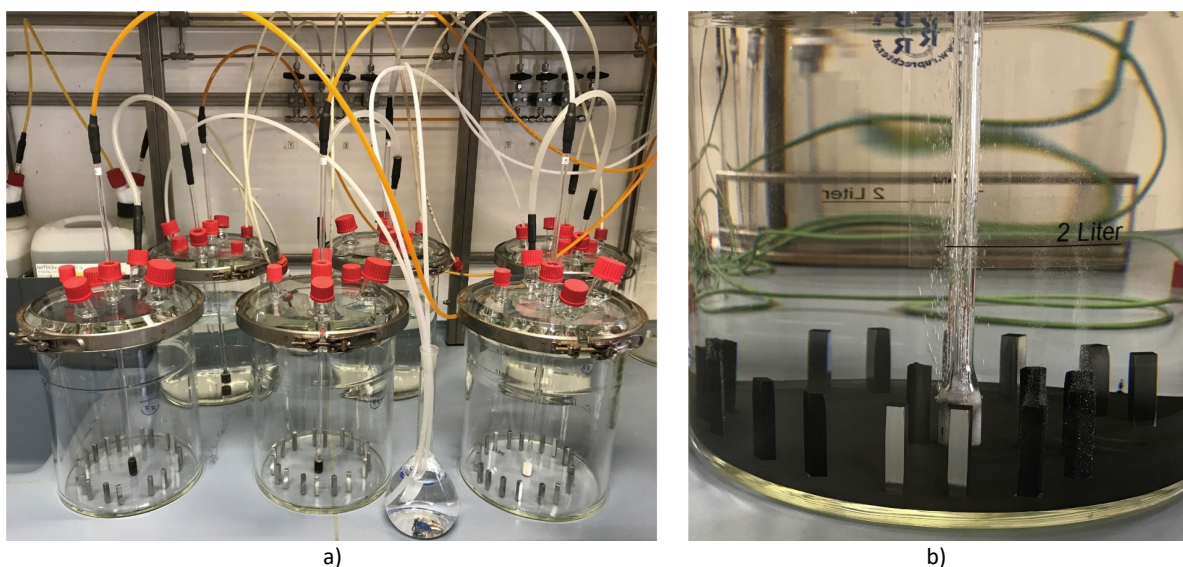
### 3.2.3 Auslagerungstests bei 1 bar

Um die Menge an aufgenommenem Wasserstoff zu bestimmen, wurden parallel zu den CLT-Proben auch sogenannte Wasserstoffproben ausgelagert. Abbildung 3.12 zeigt deren Geometrie.



**Abbildung 3.12:** Geometrie der Wasserstoffproben für die Auslagerungstests (Maße in mm und  $\pm 0,1$ ; alle Kanten  $0,1 \text{ mm} \times 45^\circ$  gefast)

Wie schon in Abschnitt 3.2.1 für die CLT-Proben beschrieben, wurden auch die Wasserstoffproben im spanend bearbeiteten Zustand geprüft ( $R_a$  im Bereich von  $1,6 \mu\text{m}$  bis  $3,2 \mu\text{m}$ ). Um die Proben verschiedener Werkstoffe unterscheiden zu können, wurden jeweils unterschiedliche Ecken abgeschliffen. Vor der Auslagerung wurden sie im Ultraschallbad mit einmalig gebrauchtem und anschließend mit frischem Aceton gereinigt. Danach wurden die Wasserstoffproben in Glaszellen mit einem Volumen von 6 l – die normalerweise für Tests nach ‚Method D‘ der NACE TM0177 [289] verwendet werden – platziert. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.13 dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Auslagerungstests bei 1 bar: a) vor dem Versuchstart und b) Detailaufnahme nach 14 Tagen

Auch diese Versuche wurden im Sauer gaslabor der VATK durchgeführt. Es wurde die bereits in Abschnitt 3.2.1 beschriebene ‚Solution A‘ der NACE TM0177 [289] verwendet. Die Glaszellen und die Lösung wurden vor dem Beginn des Auslagerungstests mit  $N_2$  gespült. Zum Versuchsstart wurden in jede Zelle 4 l des Elektrolyten gepumpt und die Spülung dessen mit  $H_2S$  gestartet.

Nach 3 h, 36 h und 336 h wurde jeweils eine Zelle geöffnet und die entnommenen Wasserstoffproben unmittelbar in flüssigen Stickstoff getaucht, um eine mögliche Effusion von  $H$  zu vermeiden. Die Korrosionsprodukte wurden mithilfe eines SiC-Papiers (Körnung 120) nass weggeschliffen. Dazu wurde die jeweilige Probe aus dem flüssigen Stickstoff entnommen, eine der Flächen abgeschliffen und die Probe sogleich wieder gekühlt. Jeder Schleifschritt dauerte ca. 15 Sekunden. Auch unbeladene Proben und ausgelagerte Wasserstoffproben ohne Schicht wurden geschliffen, um eine Vergleichbarkeit aller Werte zu gewährleisten.

Der Gesamtwasserstoffgehalt der ausgelagerten Proben wurde mit einem ELTRA H-500 nach dem Prinzip der Trägergasheißextraktion bei 950 °C analysiert. Dabei bewirkte der effundierte Wasserstoff eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases ( $N_2$ ), die sich in einem Ausschlag – der in der Messzelle detektierten – Spannung äußerte. Die Fläche unter dem aufgezeichneten Peak war ein Maß für den Wasserstoffgehalt der Probe. Durch geeignete Kalibration mit Kalibriergas sowie Kalibrationsstandards (Stahlkugeln mit Goldbeschichtung), und bei bekanntem Probengewicht, ließ sich der Wasserstoffgehalt der Probe berechnen.

Vor der Analyse wurden die Proben einzeln aus dem flüssigen Stickstoff entnommen, mit Aceton abgespült, rasch mithilfe eines Gebläses getrocknet, abgewogen und in die Probenröhre des Wasserstoffanalysator eingeführt. Die Zeitspanne von der Entnahme aus dem Kühlmedium bis zum Start der Analyse betrug stets weniger als 60 Sekunden.

### **3.2.4 Auslagerungstests bei erhöhtem Druck**

Die Geometrie der Wasserstoffproben in diesen Tests war dieselbe, wie jene der im vorigen Abschnitt beschriebenen Auslagerungstests bei 1 bar. Auch die Probenreinigung und die Versuchsauswertung erfolgten simultan. Die Wasserstoffproben wurden zusammen mit den CLT-Proben in die Autoklaven eingebaut. Die Versuchsdurchführung wurde demnach bereits in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde – wie beschrieben – das Gas abgelassen. Sobald das Gas entwichen war, wurden die Autoklaven geöffnet und die Wasserstoffproben rasch in flüssigen Stickstoff getaucht. Dieser Vorgang dauerte im Schnitt 20 bis 40 Sekunden.

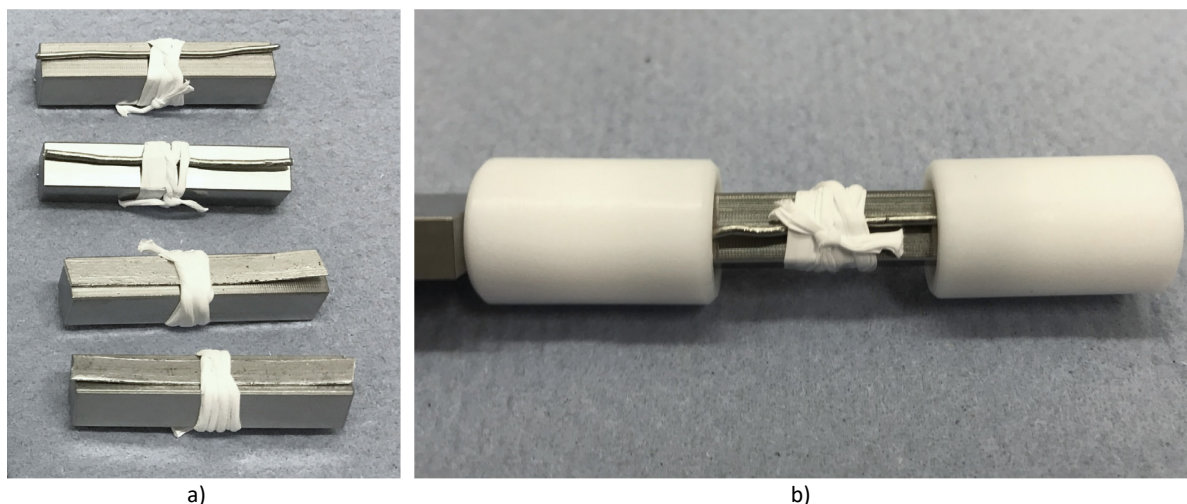
### Bedingungen der Auslagerungsversuche an allen Werkstoffen

Die Wasserstoffproben wurden jeweils zusammen mit den CLT-Proben unter den in Tabelle 3.6 des Abschnitts 3.2.2 genannten Bedingungen ausgelagert.

### Bedingungen zusätzlicher Auslagerungsversuche an ausgewählten Werkstoffen

Auch bei den Tests unter den in Tabelle 3.7 (Abschnitt 3.2.2) beschriebenen Bedingungen wurden stets Wasserstoffproben mit ausgelagert. Zusätzlich wurden an ausgewählten Werkstoffen Versuche unter weiteren Bedingungen durchgeführt. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle 3.8 angeführt. Proben aus Super 13Cr, Duplex 2205 und A975 wurden auch im polierten Zustand ausgelagert, um den Einfluss der Oberfläche auf die Wasserstoffaufnahme abzuklären. Dazu wurden alle Flächen der Proben zuerst nass geschliffen und anschließend mit Diamantsuspensionen bis zu einer Partikelgröße von 1  $\mu\text{m}$  poliert.

Außerdem wurden Wasserstoffproben aus Super 13Cr, Duplex 2205 und Sanicro 28 mit Stücken eines Magnesiumbands oder eines Platindrahts in Kontakt gebracht, um sie zu polarisieren. Die Stücke wurden mithilfe eines PTFE-Bands an den Proben befestigt, welche anschließend in den bereits vorgestellten Probeneinbau integriert wurden. Abbildung 3.14 veranschaulicht den Versuchsaufbau. Die Mg-, Pt- und PTFE-Teile wurden schließlich vor dem Schleifen von den beladenen, gekühlten Proben entfernt.



**Abbildung 3.14:** a) Wasserstoffproben mit Stücken eines Platindrahts (oben) sowie eines Magnesiumbands (unten). b) Wasserstoffprobe mit Platindraht im Probeneinbau

**Tabelle 3.8:** Bedingungen der zusätzlichen Auslagerungsversuche an ausgewählten Werkstoffen (ergänzend zu Tabelle 3.7)

Werkstoff	Medium	Gas		Temperatur			Dauer
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	25 °C	80 °C	180 °C	
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & A975 <span style="color: blue;">■</span> – polierte Proben	trockenes Gas	100 bar			✓		30 d
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & A975 <span style="color: blue;">■</span> – polierte Proben	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>	100 bar			✓		30 d
			5 bar		✓		
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & Sanicro 28 <span style="color: cyan;">■</span> – mit Mg	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>	100 bar			✓		30 d
Super 13Cr <span style="color: purple;">■</span> , Duplex 2205 <span style="color: grey;">■</span> & Sanicro 28 <span style="color: cyan;">■</span> – mit Pt	Gas mit Elektrolyten 15 g l <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>	100 bar			✓		30 d

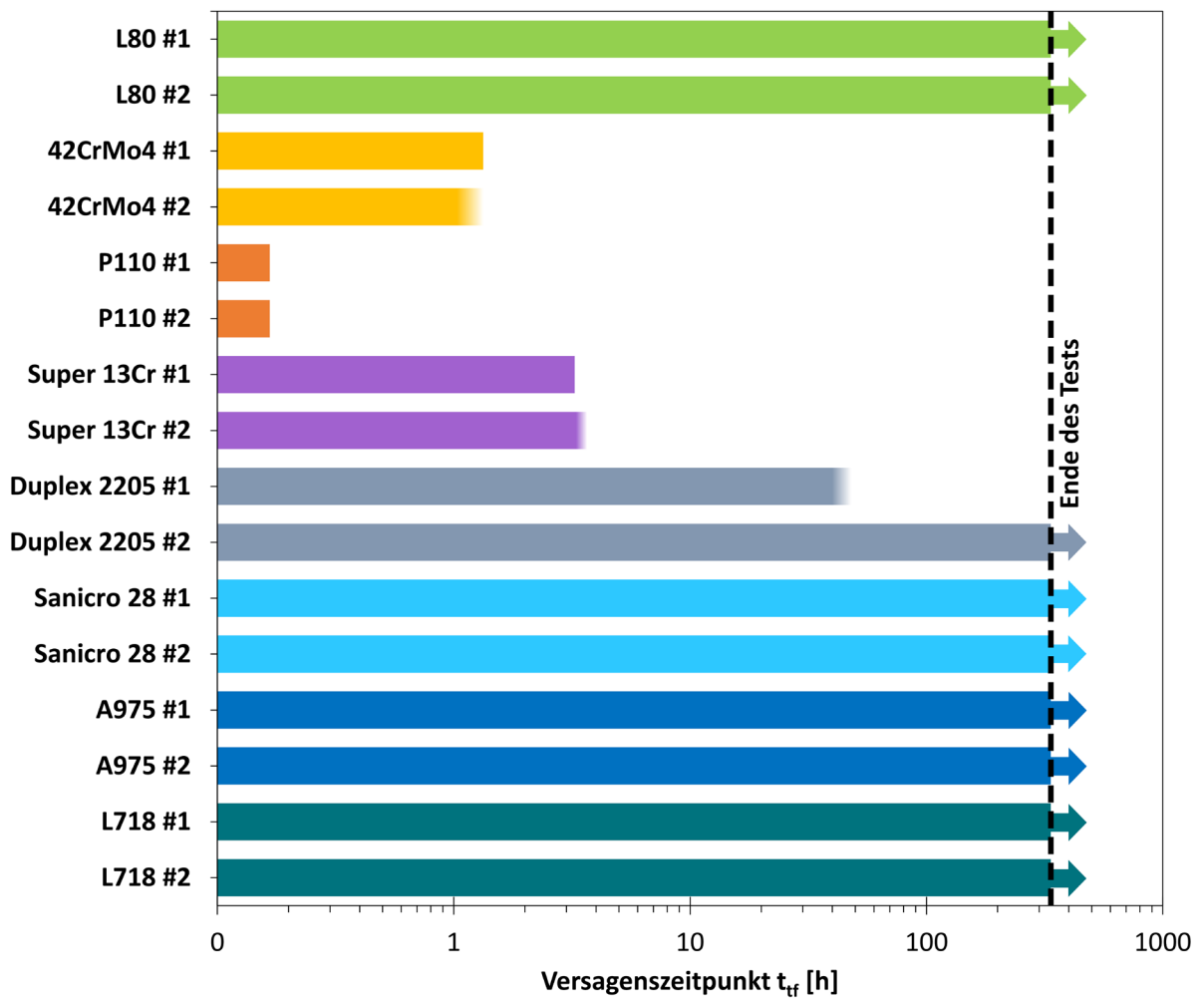
✓ ... Bedingung geprüft

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Versuche unter konstanter Last bei 1 bar

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der CLTs in der  $H_2S$ -gesättigten NACE „Solution A“ dargestellt. Beide Parallelproben aus P110 versagten, nachdem sie 10 min in der Lösung ausgelagert waren. Der 42CrMo4 folgte nach weniger als 80 min bzw. nach genau 80 min. Die CLT-Proben aus Super 13Cr brachen nach 195 min sowie weniger als 220 min. Eine der beiden Proben aus Duplex 2205 versagte innerhalb von 48 h.

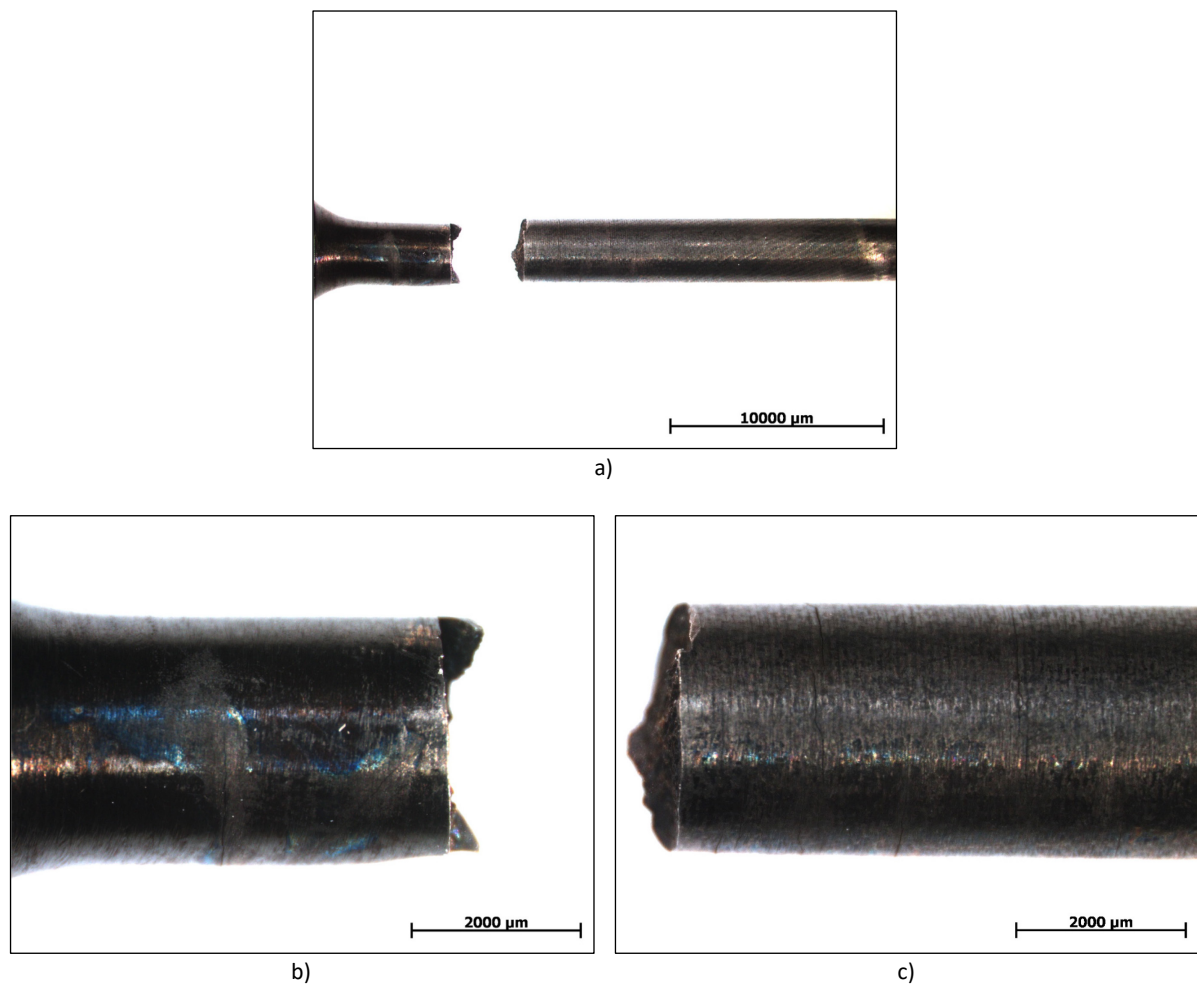
Als einziger martensitischer Stahl hat der L80 die 14-tägige Auslagerung unter konstanter Last in der  $H_2S$ -gesättigten Lösung ohne Bruch überstanden. Auch bei den höherlegierten Stählen Sanicro 28 und A975 sowie bei der Nickelbasislegierung L718 wurde innerhalb der Versuchsdauer kein Versagen von CLT-Proben beobachtet. An keiner der unversehrten Proben konnten mit freiem Auge oberflächliche Risse festgestellt werden.



**Abbildung 4.1:** Ergebnisse der Versuche unter konstanter Last bei 1 bar (Belastung 90 % der SMYS; NACE ‚Solution A‘). Unscharfe Enden von Balken symbolisieren einen Versagenszeitpunkt, der nicht exakt einzugrenzen war; Pfeile symbolisieren Durchläufer

Eine gebrochene Probe aus Super 13Cr, welche in Abbildung 4.1 mit ‚Super 13Cr #1‘ bezeichnet ist, wurde unter dem Stereomikroskop (STEMI) betrachtet. Abbildung 4.2 zeigt Aufnahmen dieser Untersuchung.

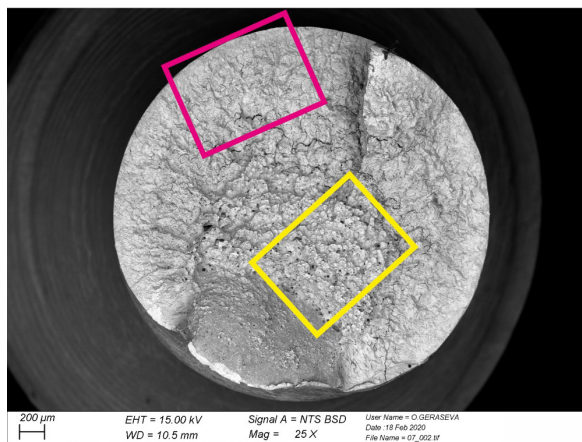




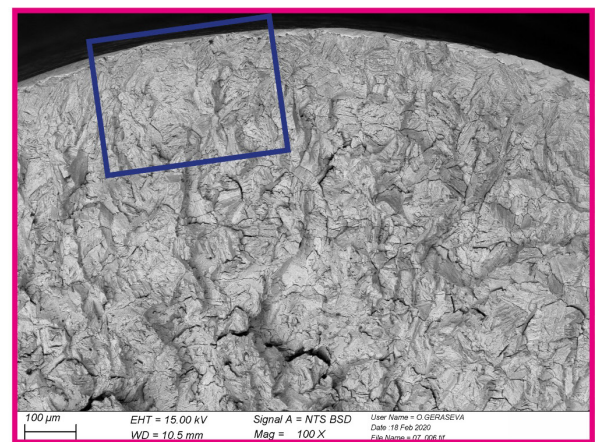
**Abbildung 4.2:** Stereomikroskopische Aufnahmen der gebrochenen Probe ‚Super 13Cr #1‘: a) Übersicht Messlänge der Minizugprobe (Vergrößerung 5-fach); b) Detailaufnahme des kurzen Bruchstücks (Vergrößerung 20-fach); c) Detailaufnahme des langen Bruchstücks (Vergrößerung 20-fach)

In der Seitenansicht der Bruchstücke sind an der Bruchfläche Zerklüftungen des Materials erkennbar. Eine signifikante Einschnürung kann nicht ausgemacht werden. An der Oberfläche der gebrochenen CLT-Probe aus Super 13Cr sind einige Risse zu sehen, die normal zur Walzrichtung verlaufen.

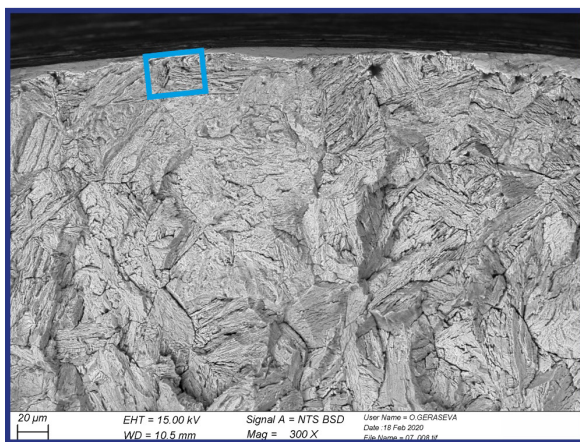
Die Bruchfläche des kürzeren Teilstücks wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die dabei entstandenen elektronenoptischen Aufnahmen sind in Abbildung 4.3 enthalten.



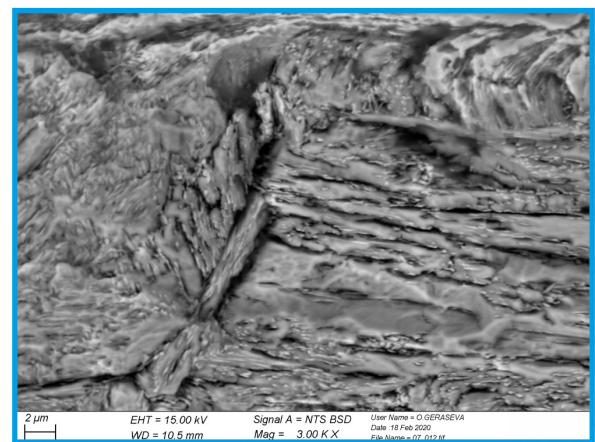
a)



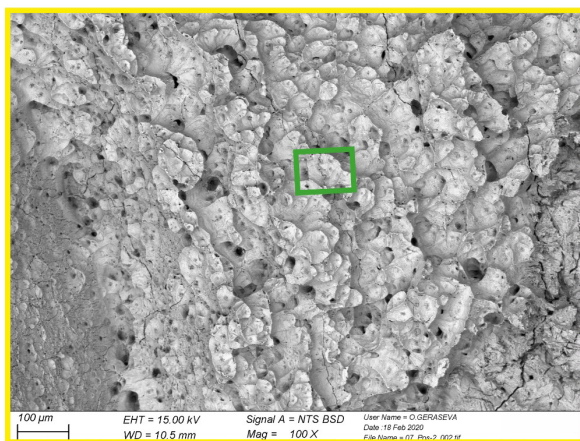
b)



c)



d)



e)

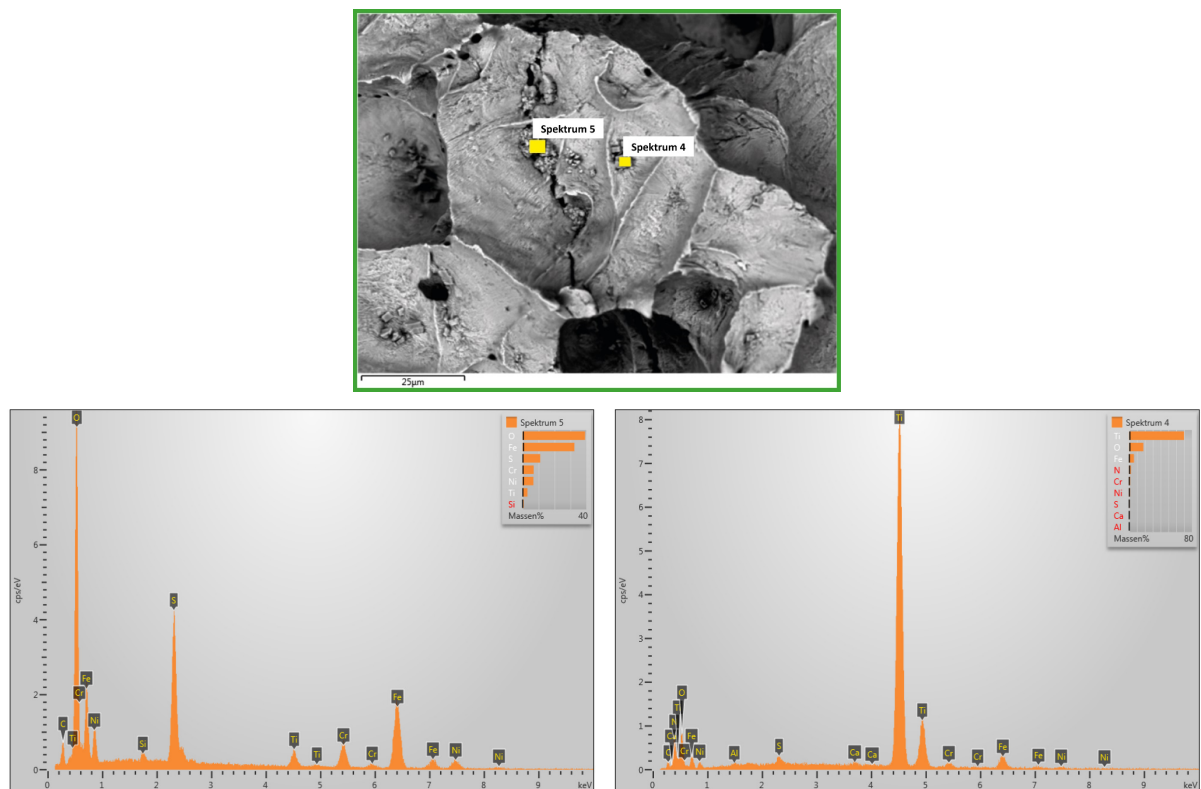


f)

**Abbildung 4.3:** Elektronenoptische Aufnahmen der Probe ‚Super 13Cr #1‘: a) Übersicht Bruchfläche; b), c) und d) Detailaufnahmen des spröde gebrochenen Bereichs; e) und f) Detailaufnahmen des duktil gebrochenen Kerns

Auf der in Abbildung 4.3 a) dargestellten Bruchfläche sind drei Bereiche erkennbar: eine Scherlippe an der 7-Uhr-Position, ein von der Probenoberfläche bei 12 Uhr ausgehender spröder Bereich (8 bis 6 Uhr) und eine duktile Zone im Kern.

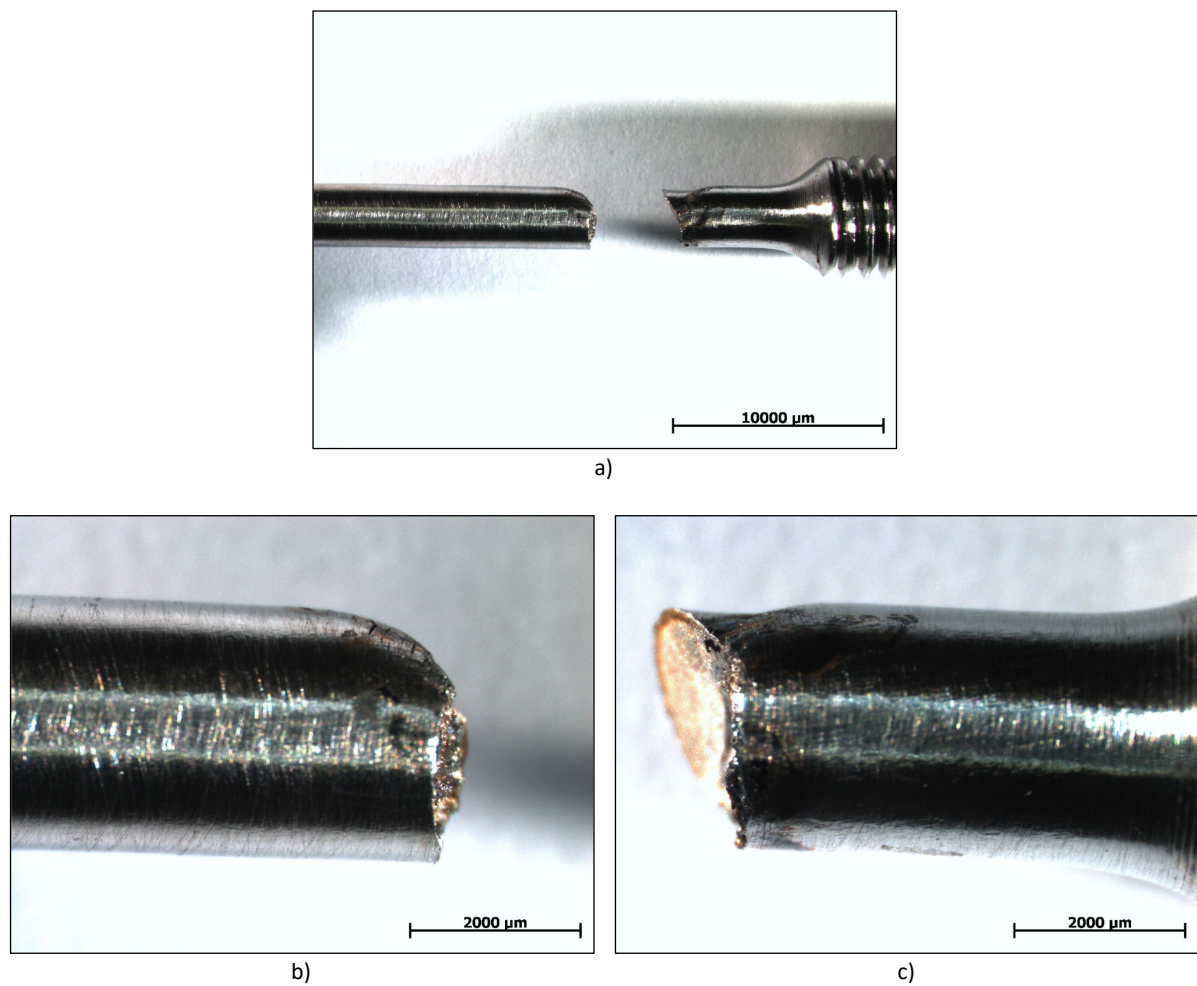




**Abbildung 4.5:** Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im duktilen Bereich der Probe ‚Super 13Cr #1‘

Die Hohlräume haben sich um Titancarbonitride gebildet, die nun jeweils am Grund der Waben zu finden sind (Spektrum 4). Diese Einschlüsse waren auch in den Gefügebildern (Tabelle 3.4) zu sehen. Spektrum 4 weist auf eine Verschmutzung nach dem Bruch der Probe hin.

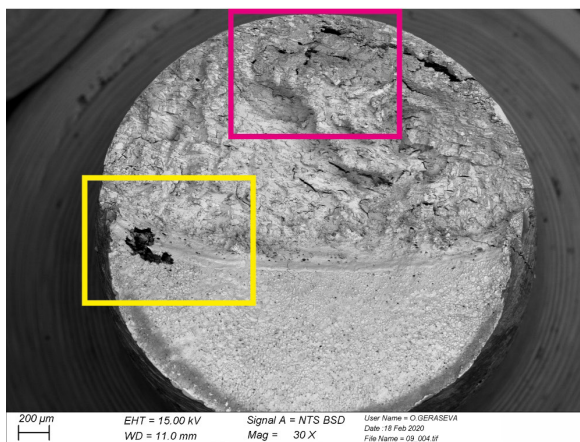
Die STEMI-Bilder der gebrochenen Duplex-Probe (‚Duplex 2205 #1‘ in Abbildung 4.1) sind in Abbildung 4.6 dargestellt.



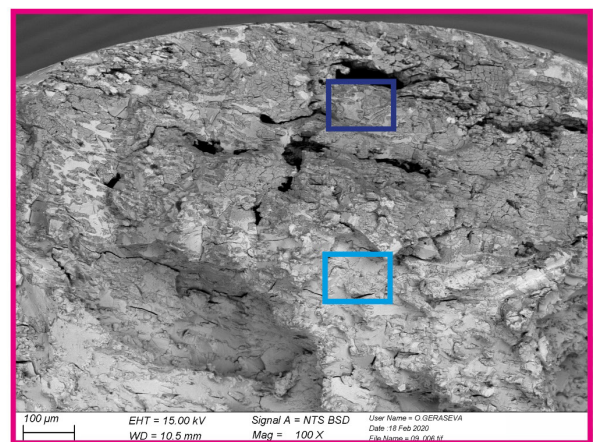
**Abbildung 4.6:** Stereomikroskopische Aufnahmen der gebrochenen Probe ‚Duplex 2205 #1‘: a) Übersicht Messlänge der Minizugprobe (Vergrößerung 5-fach); b) Detailaufnahme des langen Bruchstücks (Vergrößerung 20-fach); c) Detailaufnahme des kurzen Bruchstücks (Vergrößerung 20-fach)

Im Bereich des Bruchs sind mehrere Löcher erkennbar, wovon eines von der Probenaußenfläche bis hinein zur Bruchfläche reicht. Die in Abbildung 4.6 b) ersichtlichen Oberflächenrisse erinnern an das Erscheinungsbild von Proben, an denen in Langsamzugversuchen Spannungsrissskorrosion aufgetreten ist. Auf dem kürzeren Bruchstück sind eine Scherlippe und eine einseitige Einschnürung zu erkennen.

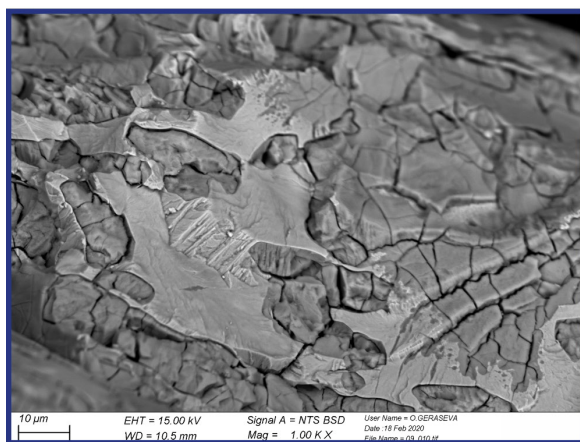
Abbildung 4.7 zeigt die REM-Bilder des kürzeren Bruchstücks der CLT-Probe aus Duplex 2205.



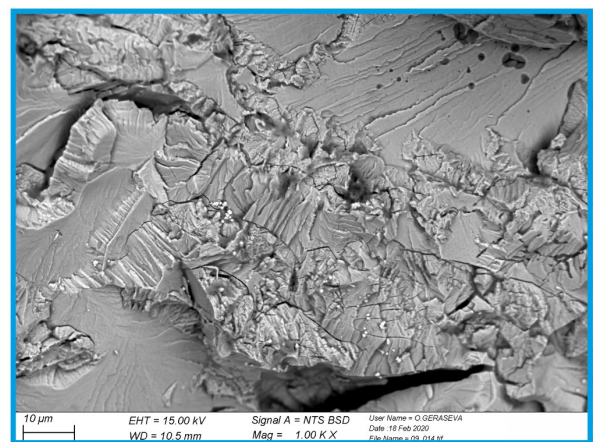
a)



b)



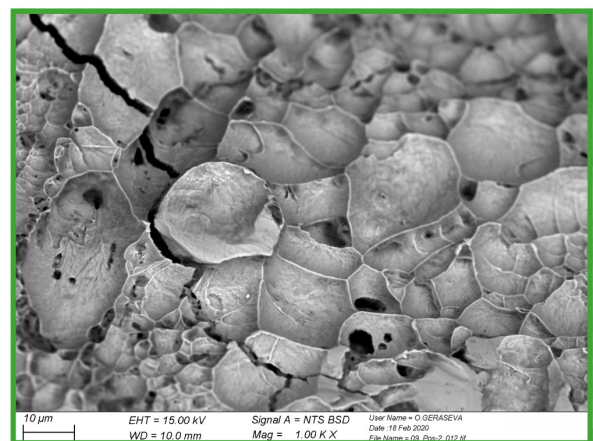
c)



d)



e)

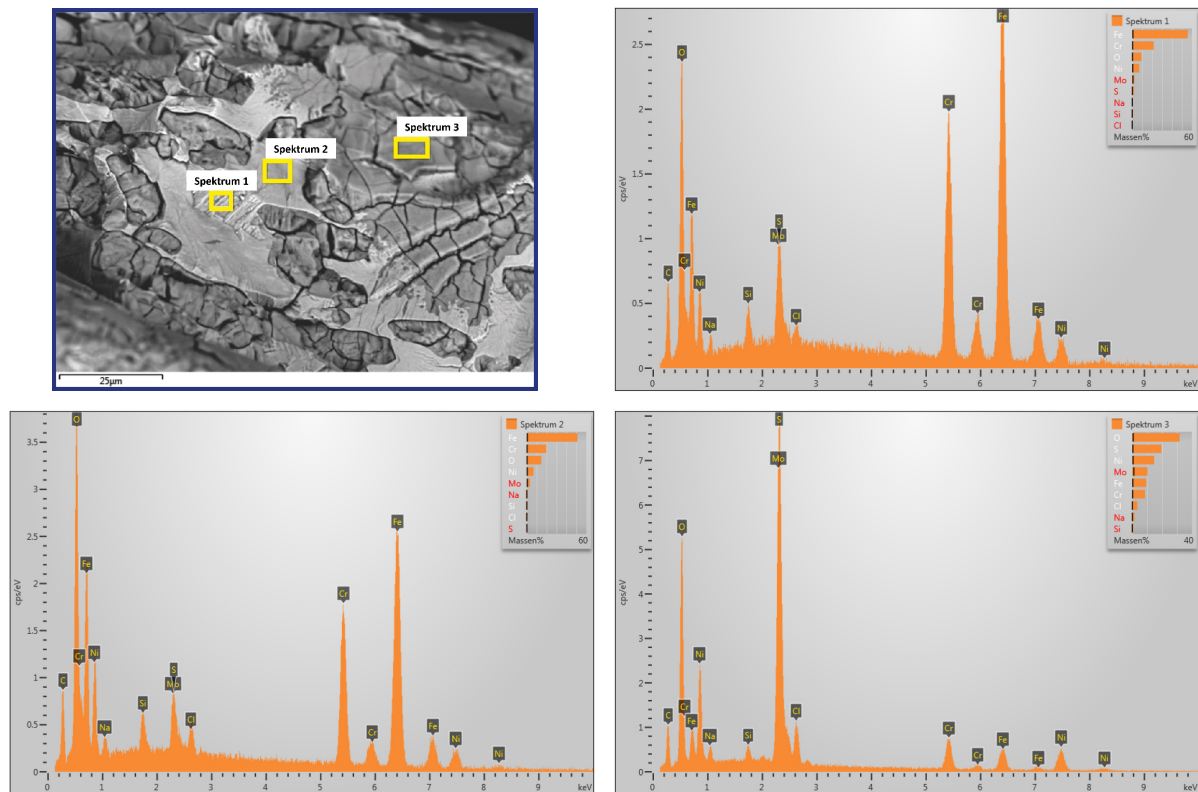


f)

**Abbildung 4.7:** Elektronenoptische Aufnahmen der Probe ‚Duplex 2205 #1‘: a) Übersicht Bruchfläche; b), c) und d) Detailaufnahmen des spröde gebrochenen Bereichs; e) Detailaufnahme des Hohlräume; f) Detailaufnahme des duktil gebrochenen Bereichs

Die Bruchfläche – welche in Abbildung 4.7 a) ersichtlich ist – lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen: eine spröde Zone mit Rissen und Hohlräumen in den oberen zwei Dritteln (Bruchausgang

an 12-Uhr-Position), eine duktile Scherlippe im unteren Drittel sowie ein gut 200 µm breiter Hohlraum zwischen den beiden erstgenannten Bereichen (9-Uhr-Position). Der in Abbildung 4.7 c) gezeigte Bereich wurde mittels EDX untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

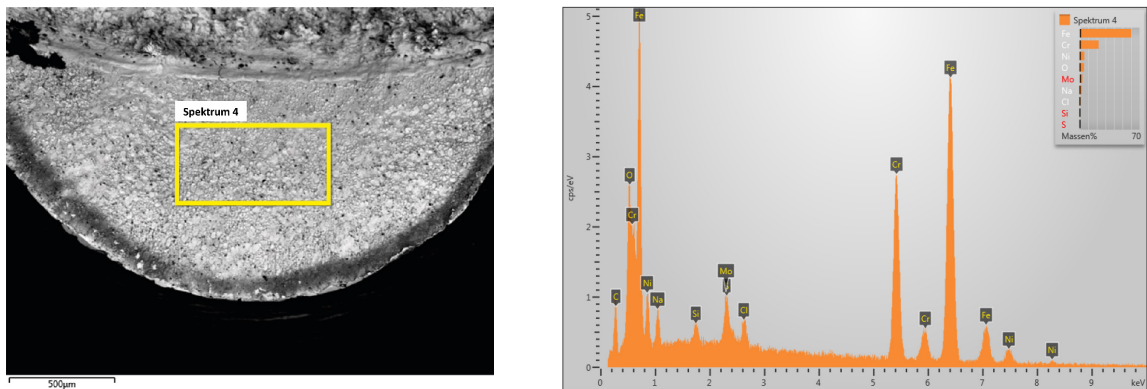


**Abbildung 4.8:** Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im spröden Bereich der Probe ‚Duplex 2205 #1‘

Erscheinungsbild und EDX-Spektren lassen darauf schließen, dass die Bruchfläche an dieser Stelle weitgehend von einer rissigen Schicht verdeckt wird, die Schwefel enthält.

Die in Abbildung 4.7 d) dargestellte Bruchfläche weist Merkmale eines transkristallinen Sprödbrochs auf. In Abbildung 4.7 c) durchscheinende Merkmale lassen den Schluss zu, dass sich unter der schwefelhaltigen Schicht eine ähnlich aussehende Bruchfläche verbirgt.

Die Struktur im Inneren des Hohlraums in Abbildung 4.7 e) deutet nicht auf eine frei erstarrte Oberfläche hin. Ein Lunker kann somit ausgeschlossen werden. In den Waben des duktilen Restbrochs (Abbildung 4.7 f) sind keine nichtmetallischen Einschlüsse auszumachen, dazwischen verlaufen – ausgehend vom Hohlraum – einzelne Risse. Abbildung 4.9 zeigt ein EDX-Spektrum aus dem duktilen Bereich der Bruchfläche.

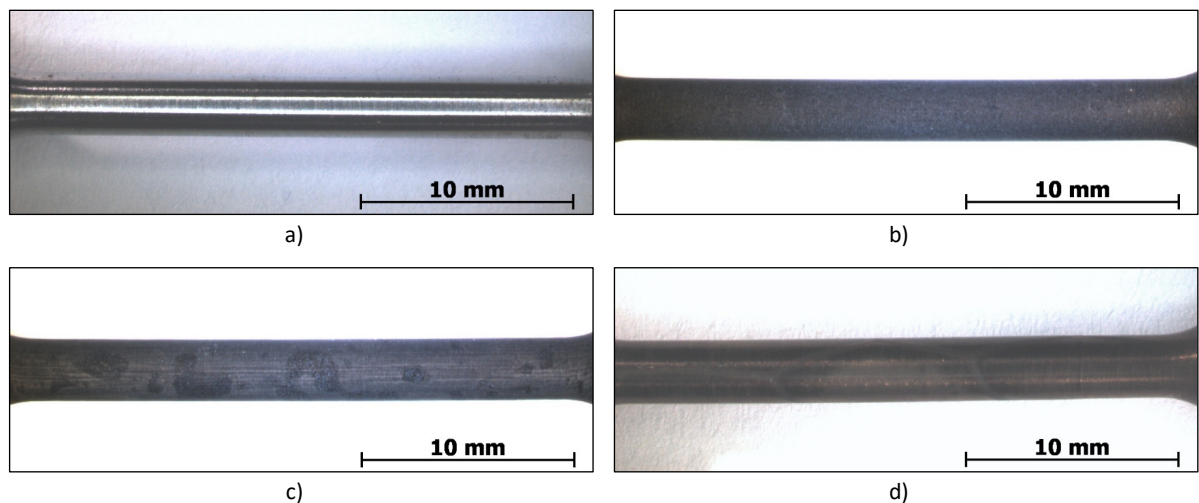


**Abbildung 4.9:** Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im Bereich des duktilen Restbruchs der Probe ‚Duplex 2205 #1‘

Im Gegensatz zum Bereich, der in Abbildung 4.7 c) gezeigt wird, findet sich am duktilen Restbruch kein Hinweis auf eine Schicht aus Korrosionsprodukten oder ähnlichem.

## 4.2 Versuche unter konstanter Last bei erhöhtem Druck

Keine der mit 90 % der SMYS belasteten CLT-Proben versagte unter den Bedingungen, die innerhalb der Autoklaven getestet wurden. Ausgewählte Proben wurden unter dem STEMI auf sichtbare Risse untersucht. In Abbildung 4.10 sind stellvertretend vier Aufnahmen dargestellt, welche dabei entstanden sind.



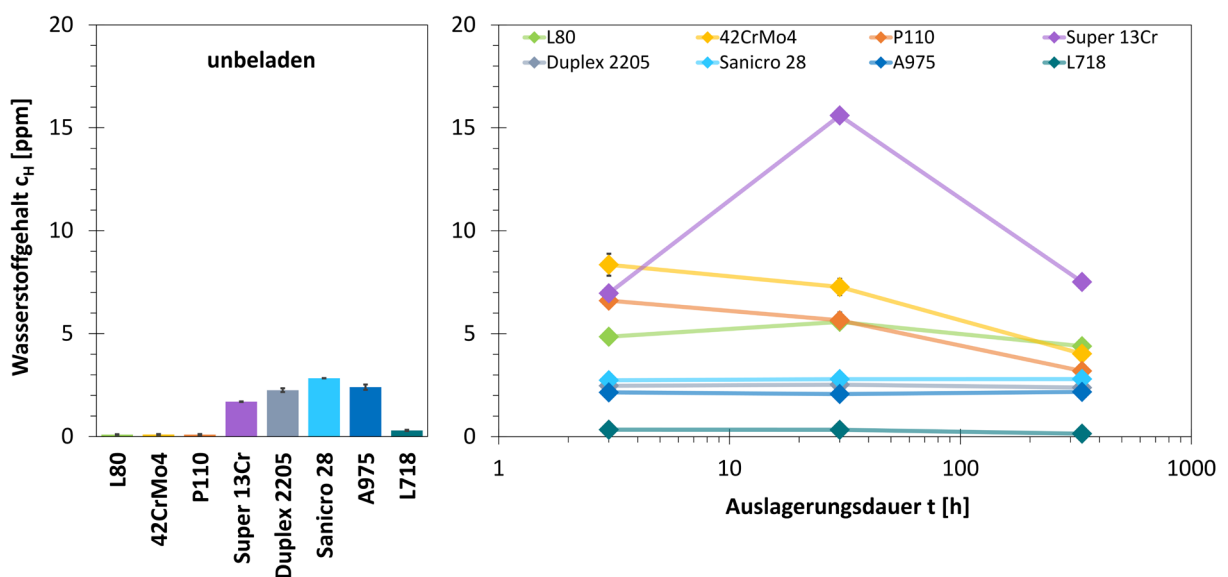
**Abbildung 4.10:** STEMI-Bilder von ungebrochenen CLT-Proben aus 42CrMo4. Auslagerung im Elektrolyten mit  $15\ 000\ \text{mg l}^{-1}\ \text{Cl}^{-}$  bei  $25\ ^\circ\text{C}$  und a) 20 bar  $\text{H}_2$ ; b) 5 bar  $\text{CO}_2$ ; c) 20 bar  $\text{H}_2$  + 5 bar  $\text{CO}_2$ ; d) 5 bar  $\text{CO}_2$  + Inhibitor



An keiner der Proben konnten mit freiem Auge sichtbare Risse festgestellt werden. Auch wurden an keiner der ausgewählten Proben, die unter dem STEMI untersucht wurden, rissartige Beschädigungen entdeckt. Da aufgrund der Spannungskonzentration in einer Risspitze, dem näherungsweise unbegrenzten Nachschub an Wasserstoff und der für die Diffusion ausreichend langen Versuchsdauer ideale Bedingungen für das Risswachstum geherrscht hätten, ist anzunehmen, dass ein wasserstoffinduzierter Riss so weit wachsen hätte können, dass ein Versagen der Probe unumgänglich gewesen wäre.

### 4.3 Auslagerungstests bei 1 bar

Abbildung 4.11 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an den Proben, die in der NACE ‚Solution A‘ unter 1 bar  $H_2S$  bei Raumtemperatur ausgelagert wurden.



**Abbildung 4.11:** Wasserstoffgehalt der analysierten Proben: nach 0 h (links; zum Vergleich) sowie 3 h, 30 h und 336 h (rechts) Auslagerung in der NACE ‚Solution A‘ (1 bar  $H_2S$ ) bei Raumtemperatur

Der Wasserstoffgehalt der Werkstoffe im unbeladenen Zustand wurde jeweils an zwei oder mehr Proben bestimmt. In Abbildung 4.11 (links) sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen dieser Ergebnisse dargestellt.

An jedem der drei Zeitpunkte der Auslagerung(nach 3 h, 30 h und 336 h) wurden zwei Proben eines jeden Materials aus der Lösung entnommen und analysiert. In Abbildung 4.11, rechts, finden sich die Mittelwerte und Streubalken. Letztere sind meist so kurz, dass sie die Datenpunkte nicht überragen.

An allen drei niedriglegierten Stählen wurde nach der Auslagerung ein im Vergleich zum unbeladenen Zustand deutlich höherer Wasserstoffgehalt gemessen. Dieser zeigt ein Maximum in den ersten Tagen des Auslagerungstests und fällt zum Ende hin ab. Im Gegensatz zu 42CrMo4 (8,35 ppm) und P110 (6,61 ppm) wurde der höchste Wert beim L80 (5,58 ppm) erst nach 30 h gemessen. Bei den anderen beiden Werkstoffen war dies bereits nach 3 h der Fall.

Der Super 13Cr verhielt sich analog zum L80: es wurde ein – im Vergleich zum unbeladenen Zustand (1,70 ppm) – erheblich gesteigerter Wasserstoffgehalt gemessen. Nach 3 h betrug dieser 6,97 ppm, nach 30 h waren es 15,60 ppm. Auch bei diesem Werkstoff war ein Abfall des Wasserstoffgehalts zum Versuchsende hin feststellbar. Der Grund für die Reduktion der Wasserstoffgehalte von L80, 42CrMo4, P110 und Super 13Cr im Verlauf der Auslagerung liegt – wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben – in der Bildung einer Eisensulfid-Schicht, welche die Wasserstoffaufnahme verringert. Die Schicht hat die Abtragsrate und folglich die Anzahl der erzeugten Wasserstoffatome gesenkt, welche für die Absorption zur Verfügung standen. Die Wasserstoffeffusion dürfte nicht in gleichem Maße reduziert worden sein.

Bei den übrigen korrosionsbeständigen Legierungen (Duplex 2205, Sanicro 28, A975 und L718) kam es im Zuge der Auslagerung in der  $H_2S$ -gesättigten Lösung zu keiner Erhöhung des Wasserstoffgehalts. Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Absätzen genannten Werkstoffen war zudem keine Schichtbildung an der Probenoberfläche zu beobachten. Eine Wasserstoffaufnahme fand unter den getesteten Bedingungen also nur dann statt, wenn der Stahl korrodiert ist, was sich in der Bildung der Eisensulfid-Schicht bemerkbar machte.

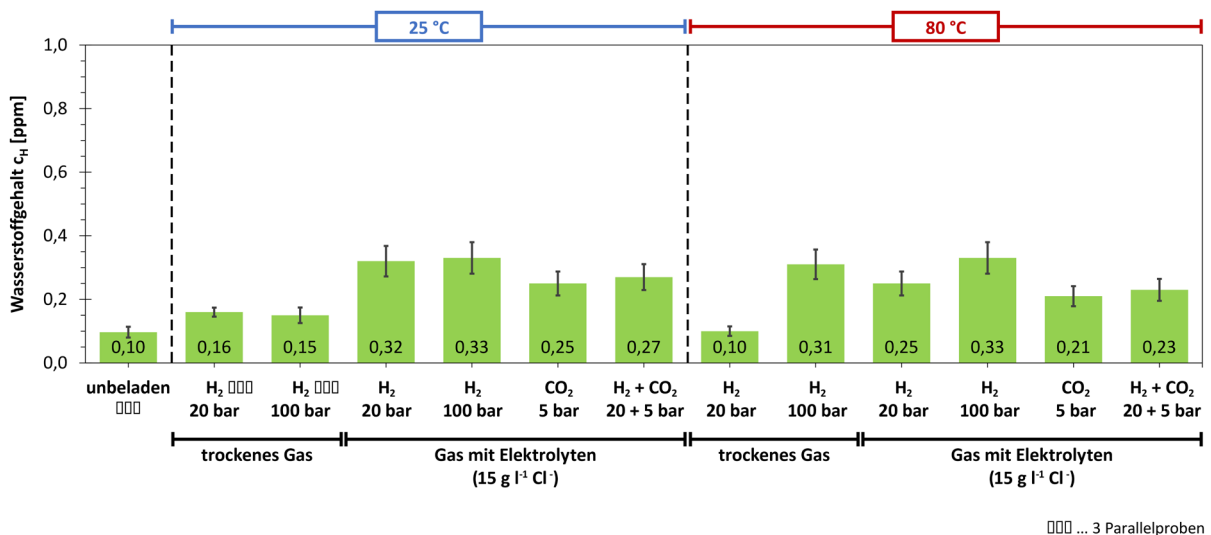
#### 4.4 Auslagerungstests bei erhöhtem Druck

In diesem Abschnitt werden zuerst die Ergebnisse der Auslagerungstests an allen Werkstoffen vorgestellt, deren Versuchsbedingungen in Tabelle 3.6 zu finden sind. Anschließend folgen jene der zusätzlichen Auslagerungsversuche an ausgewählten Werkstoffen (Bedingungen siehe Tabelle 3.7 und Tabelle 3.8).

Bei einem Großteil der Bedingungen wurde jeweils eine Probe jedes Werkstoffs ausgelagert. In den folgenden Diagrammen zeigt der Streubalken eine Abweichung von  $\pm 15\%$  des Messwerts an. Dieser Wert stützt sich auf Ergebnisse früherer Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe. Ausgewählte Versuche wurden mit zwei oder mehr Parallelproben durchgeführt. In den Diagrammen sind diese Bedingungen gekennzeichnet und der Mittelwert sowie die Standardabweichung dargestellt.

### Ergebnisse der Auslagerungsversuche an allen Werkstoffen

Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus L80, die in Autoklaven bei erhöhtem Druck auslagert wurden, sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

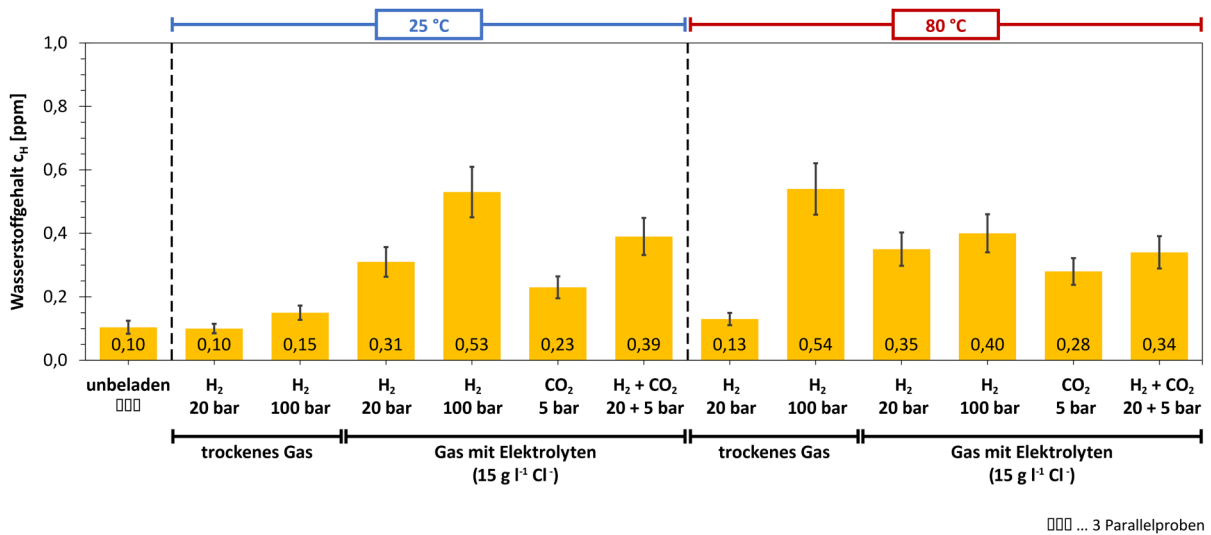


**Abbildung 4.12:** Wasserstoffgehalt von L80 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

Im unbeladenen Zustand wurde ein Wasserstoffgehalt von 0,10 ppm gemessen. Trockenes Wasserstoffgas mit 20 bar und 100 bar hat bei 25 °C nicht zu einer Aufnahme signifikanter Mengen an Wasserstoff geführt. Während bei 80 °C (trocken) ein Wasserstoffpartialdruck von 20 bar nicht ausreichte, um den Wasserstoffgehalt zu erhöhen, wurde nach der Beladung mit 100 bar ein Gesamtwasserstoffgehalt von 0,31 ppm festgestellt.

Die Anwesenheit des Elektrolyten hat die Wasserstoffabsorption unter H<sub>2</sub> bei beiden getesteten Temperaturen gefördert und eine maximale Wasserstoffkonzentration von 0,33 ppm wurde erhalten. CO<sub>2</sub> hat den Wasserstoffgehalt auch ohne das Vorhandensein von H<sub>2</sub> gesteigert und ein Maximalwert von 0,25 ppm wurde nach der Auslagerung bei 25 °C gefunden. Die Mischung der beiden Gase bewirkte eine Wasserstoffaufnahme, die etwas über dem Niveau des reinen CO<sub>2</sub> lag.

Abbildung 4.13 zeigt den Wasserstoffgehalt der Proben aus 42CrMo4 nach der 30-tägigen Auslagerung in Autoklaven bei erhöhtem Druck.

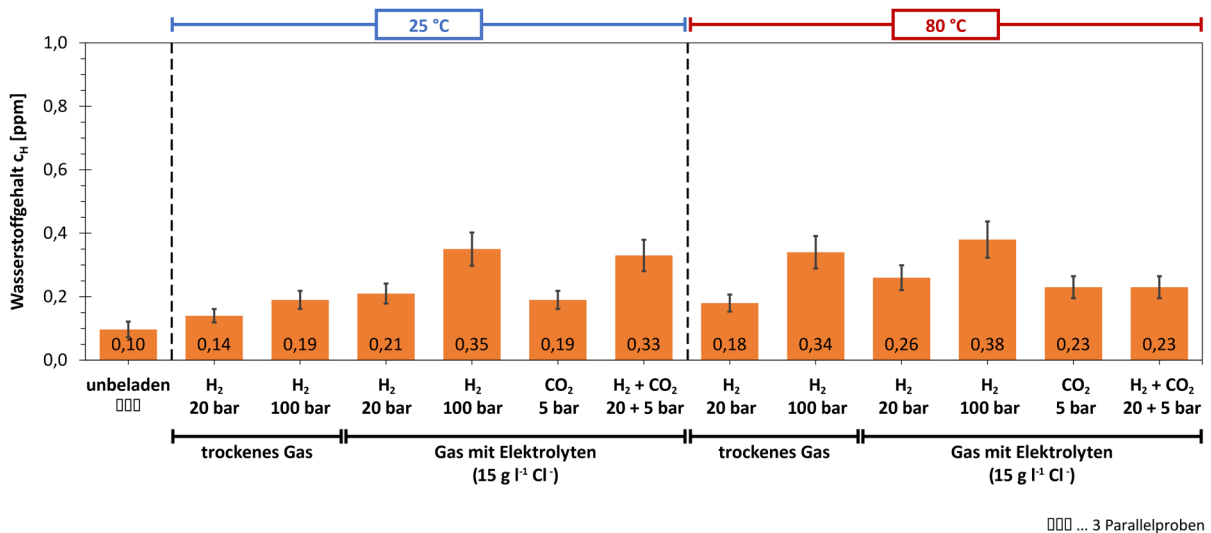


**Abbildung 4.13:** Wasserstoffgehalt von 42CrMo4 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

Wie auch beim L80, betrug der Wasserstoffgehalt der Proben aus 42CrMo4 im unbeladenen Zustand 0,10 ppm. Bei 25 °C bewirkte trockenes Wasserstoffgas mit 20 bar und 100 bar keine signifikante Wasserstoffaufnahme. Bei 80 °C war für 20 bar H<sub>2</sub> dasselbe Verhalten zu beobachten, wohingegen 100 bar zu einem Gesamtwasserstoffgehalt von 0,54 ppm geführt haben.

Nasse Bedingungen („Gas mit Elektrolyten“) mit H<sub>2</sub> haben die Wasserstoffabsorption sowohl bei 25 °C, als auch bei 80 °C gesteigert. Der Wasserstoffgehalt, der nach den Autoklaventests mit CO<sub>2</sub> an Proben aus 42CrMo4 gemessen wurde, war vergleichbar mit den Ergebnissen der Auslagerung des L80 unter denselben Bedingungen. Auch die Gasmischung H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> hat zu einem merklichen Anstieg des Gesamtwasserstoffgehalts geführt.

In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus P110, welche in Autoklaven bei erhöhtem Druck ausgelagert wurden, dargestellt.

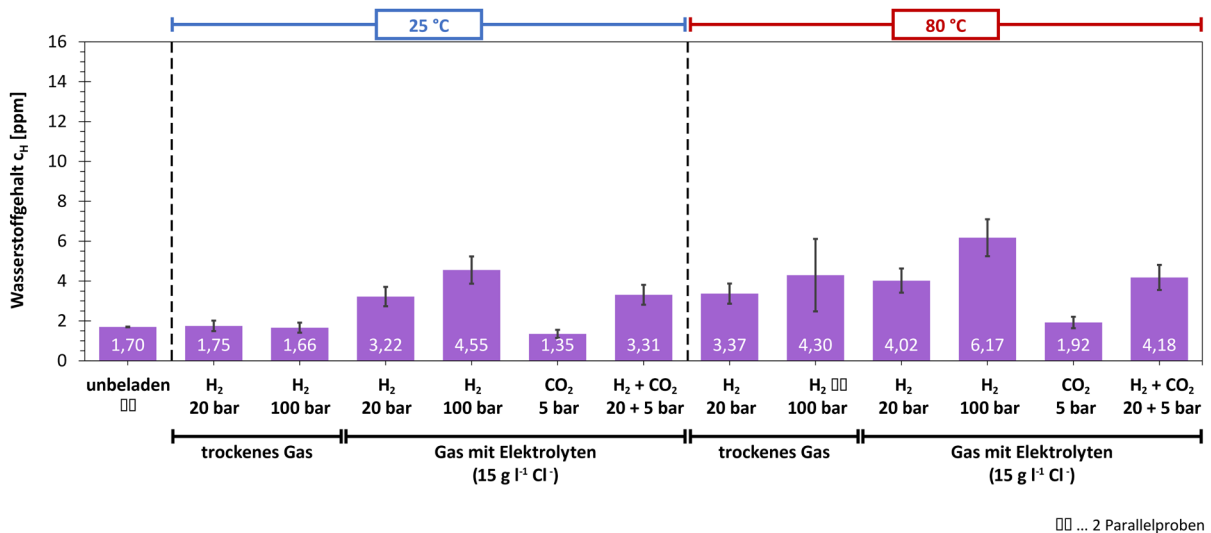


**Abbildung 4.14:** Wasserstoffgehalt von P110 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

Ohne Beladung hatte der P110 einen Gesamtwasserstoffgehalt von 0,10 ppm, was dem Wert der beiden anderen niedriglegierten Stähle entspricht. Von den trockenen Bedingungen bewirkte nur die Kombination aus 100 bar  $H_2$  und 80 °C einen Wasserstoffgehalt, der deutlich über jenem des unbeladenen Zustands lag, während die übrigen Bedingungen nur zu einem leicht erhöhten Gehalt führten. Dieses Verhalten ähnelt jenem von L80 und 42CrMo4.

Die Anwesenheit des Elektrolyten in Verbindung mit Wasserstoffgas hat die Wasserstoffaufnahme bei beiden Temperaturen gesteigert und ein maximaler Wasserstoffgehalt von 0,38 ppm wurde gemessen. Auch  $CO_2$  hat den Gesamtwasserstoffgehalt der Auslagerungsproben aus P110 erhöht, so wie es auch bereits bei den anderen beiden niedriglegierten Stählen zu beobachten war. Die Mischung beider Gase bewirkte eine Steigerung der Wasserstoffabsorption, wobei dieses Phänomen bei 25 °C stärker ausgeprägt war als bei 80 °C.

Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Super 13Cr, nachdem diese 30 Tage in Autoklaven bei erhöhtem Druck ausgelagert wurden.

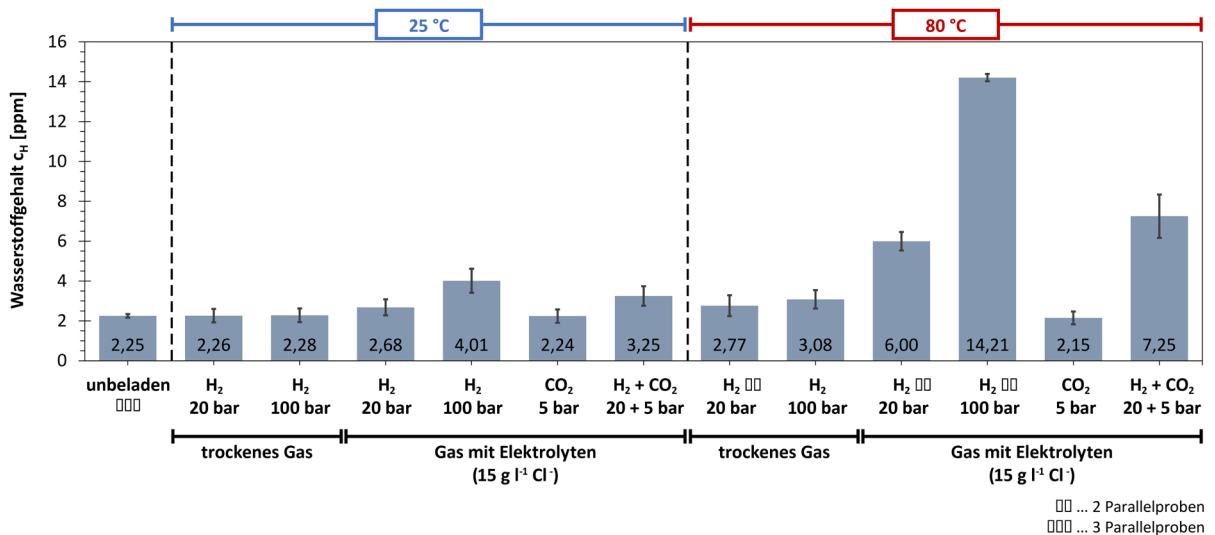


**Abbildung 4.15:** Wasserstoffgehalt von Super 13Cr nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

Bereits im unbeladenen Zustand wies der chemisch beständige Super 13Cr einen weitaus höheren Gesamtwasserstoffgehalt auf, als dies bei den niedriglegierten Stählen L80, 42CrMo4 und P110 der Fall war. In trockenem Wasserstoffgas bei 25 °C absorbierte das Material keinen Wasserstoff. Die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C führte zu einer merklichen Steigerung des Wasserstoffgehalts, wobei bei einem Druck von 100 bar eine – verglichen zur Beladung mit 20 bar – etwas größere Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde.

Das Vorhandensein des Elektrolyten bewirkte eine gesteigerte Wasserstoffaufnahme in H<sub>2</sub>. Der Unterschied zwischen trockenen und nassen Bedingungen fiel bei 25 °C deutlich markanter aus als bei 80 °C. Im Gegensatz zu den niedriglegierten Stählen wurde bei den Proben aus Super 13Cr kein signifikant erhöhter Wasserstoffgehalt gemessen, nachdem diese unter Bedingungen mit reinem CO<sub>2</sub> ausgelagert wurden. Auch bei den Versuchen mit der Gasmischung zeigte CO<sub>2</sub> keinen Einfluss auf die H-Aufnahme, da die H-Konzentration der Proben jener entsprach, die nach der Auslagerung in reinem H<sub>2</sub> mit einem Druck von 20 bar gemessen wurde. Wenn kein Korrosionsangriff auftrat, war also nur der Wasserstoffpartialdruck ausschlaggebend für die Wasserstoffabsorption.

Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Duplex 2205, welche in Autoklaven bei erhöhtem Druck ausgelagert wurden, sind in Abbildung 4.16 dargestellt.



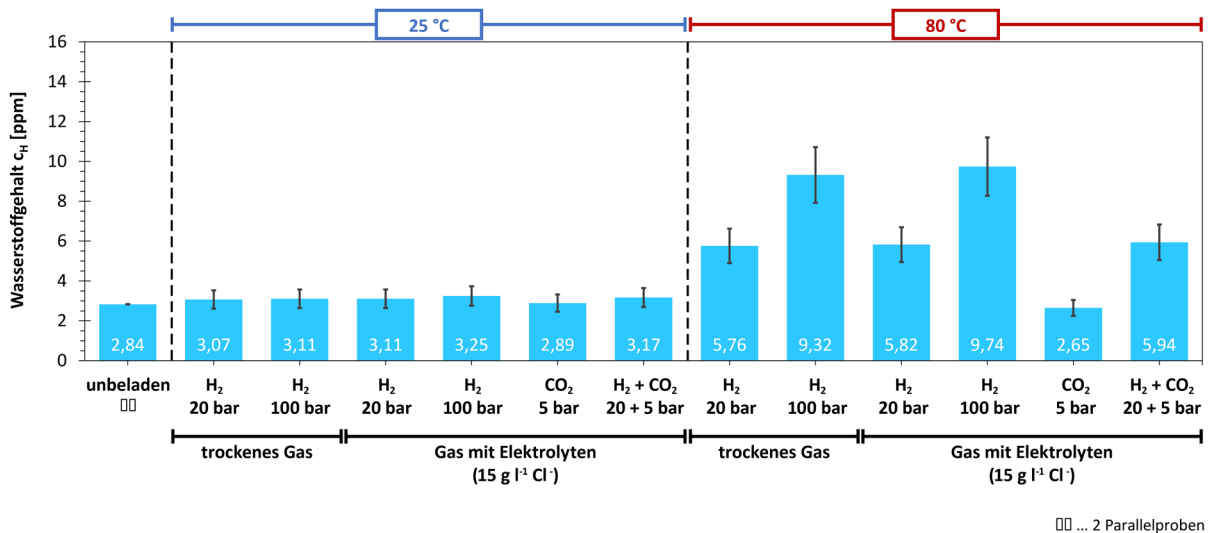
**Abbildung 4.16:** Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

An den unbeladenen Proben aus Duplex 2205 wurde ein Wasserstoffgehalt von 2,25 ppm gemessen. So wie auch bereits beim Super 13Cr zu beobachten war, absorbierte der Werkstoff in trockenem  $H_2$  bei 25 °C keinen Wasserstoff. Die Temperatursteigerung auf 80 °C führte zu einer geringfügigen Erhöhung des Gesamtwasserstoffgehalts. Aufgrund der Streuung sollte diesen Ergebnissen jedoch keine allzu große Bedeutung beigemessen werden.

Die Zugabe des Elektrolyten schien die Wasserstoffaufnahme in 20 bar und 100 bar  $H_2$  bei 25 °C leicht zu steigern, wobei das Phänomen beim höheren Druck stärker ausgeprägt war als beim niedrigeren, da letzterer Wert innerhalb des Streubereichs lag. Bei 80 °C bewirkte das Vorhandensein des Elektrolyten in den Versuchen mit  $H_2$  eine markante Erhöhung des Wasserstoffgehalts der Proben aus Duplex 2205. Dieses Verhalten ist unter der Bedingung mit 100 bar besonders deutlich in Erscheinung getreten, da ein Gesamtwasserstoffgehalt von 14,21 ppm gemessen wurde.

Nach der Auslagerung in der Kombination aus  $CO_2$  und Elektrolyten konnte kein erhöhter Wasserstoffgehalt festgestellt werden. In der Gasmischung hingegen schien das  $CO_2$  einen Beitrag zur Wasserstoffaufnahme zu leisten, da die Werte etwas über jenen lagen, welche nach der nassen Auslagerung in reinem  $H_2$  bei 20 bar gemessen wurden.

Abbildung 4.17 zeigt den Wasserstoffgehalt der Proben aus Sanicro 28 nach der 30-tägigen Auslagerung in Autoklaven bei erhöhtem Druck.



**Abbildung 4.17:** Wasserstoffgehalt von Sanicro 28 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

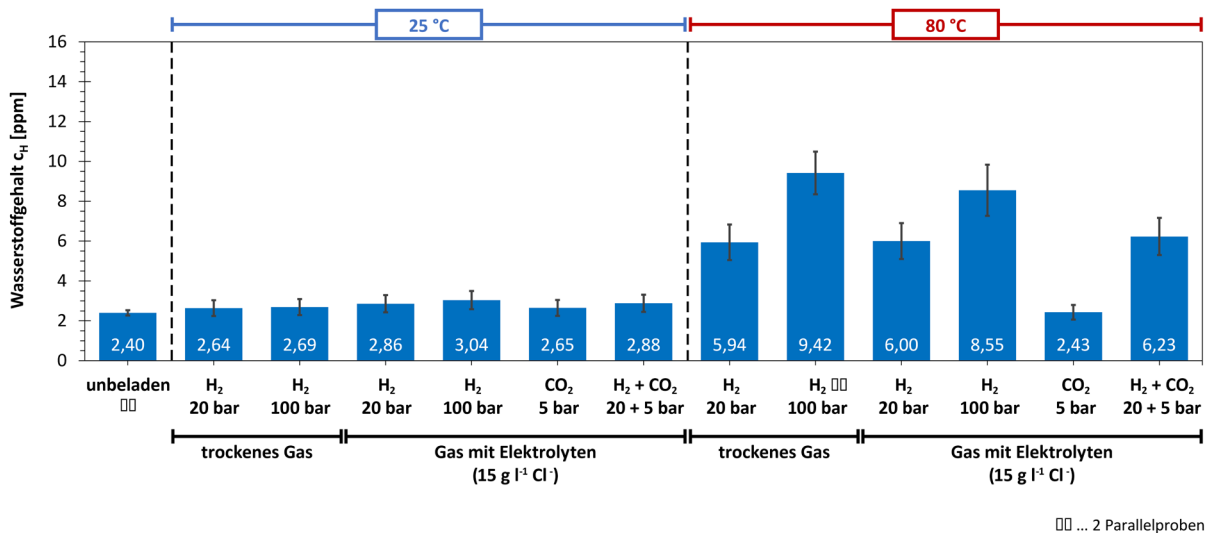
Im unbeladenen Zustand wies der chemisch beständige Sanicro 28 einen Gesamtwasserstoffgehalt von 2,84 ppm auf. Die Beladung mit trockenem Wasserstoffgas bei 25 °C führte zu keiner signifikanten Wasserstoffaufnahme. Eine Temperaturerhöhung auf 80 °C bewirkte einen deutlich höheren Wasserstoffgehalt, wobei dieser bei 100 bar H<sub>2</sub> um einiges über jenem lag, der nach Auslagerung in 20 bar H<sub>2</sub> gemessen wurde.

Die Zugabe des Elektrolyten in den Auslagerungsversuchen mit Wasserstoffgas führte keine signifikante Änderung im Wasserstoffgehalt der Proben aus Sanicro 28 herbei, weder bei 25 °C noch bei 80 °C. Auch die nasse Auslagerung in CO<sub>2</sub> brachte keine Wasserstoffabsorption mit sich.

In der Mischung der beiden Gase kam es zu einem Wasserstoffgehalt, der vergleichbar zu jenem war, der nach der Auslagerung in 20 bar H<sub>2</sub> gemessen wurde. Generell kann für den Sanicro 28 ausgesagt werden, dass bei 80 °C einzig und allein der Wasserstoffpartialdruck ausschlaggebend für die Wasserstoffaufnahme ist. Das Vorhandensein des Elektrolyten oder von CO<sub>2</sub> hat keinen Einfluss.



In Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen dargestellt, die nach der Auslagerung von Proben aus A975 bei erhöhtem Druck durchgeführt wurden.



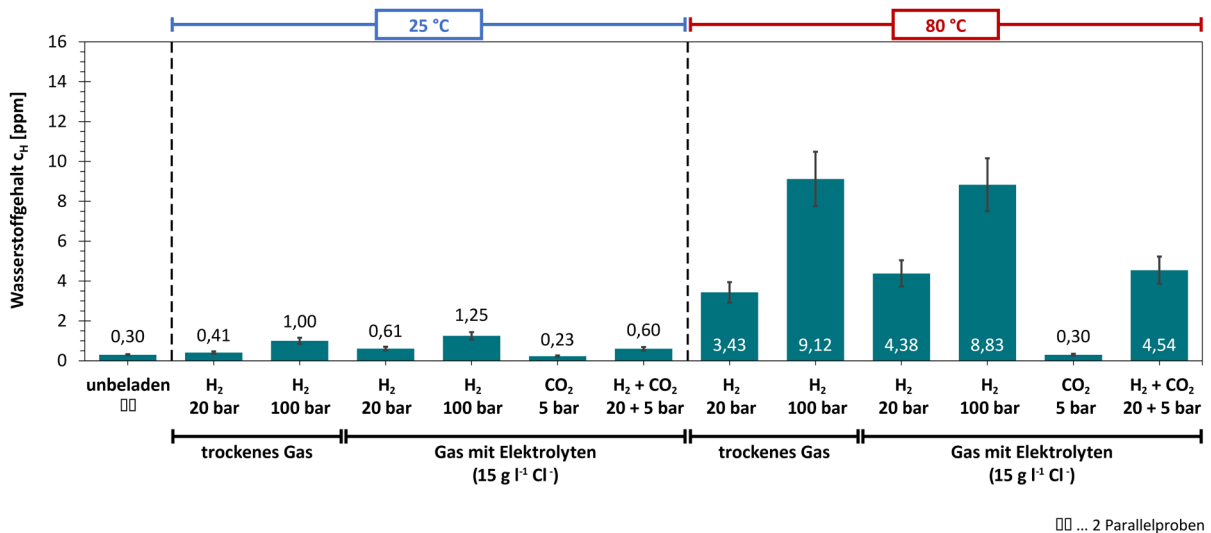
**Abbildung 4.18:** Wasserstoffgehalt von A975 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

An den unbeladenen Proben aus A975 wurde ein Wasserstoffgehalt von 2,40 ppm gemessen. So wie beim Sanicro 28, führte die Beladung mit trockenem Wasserstoffgas bei 25 °C auch beim A975 zu keiner signifikanten Wasserstoffaufnahme. Auch hier bewirkte die Temperaturerhöhung auf 80 °C einen deutlich höheren Wasserstoffgehalt. Ein höherer Druck ging unter diesen Bedingungen mit einer gesteigerten *H*-Absorption einher.

Die Anwesenheit des Elektrolyten in den Bedingungen mit H<sub>2</sub> änderte – gegenüber der Auslagerung in trockenem Gas – nichts an der Wasserstoffkonzentration der Proben. Dies gilt für beide Temperaturen, bei denen getestet wurde. Die Auslagerung in der Kombination aus Elektrolyten und CO<sub>2</sub> bewirkte keine Erhöhung des Wasserstoffgehalts. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Beobachtung, dass an der Oberfläche der Proben keine Korrosion aufgetreten ist.

Auch in der Gasmischung leistete das CO<sub>2</sub> keinen Beitrag zur *H*-Aufnahme, da die Werte auf demselben Niveau lagen wie jene, die nach der nassen Auslagerung in reinem H<sub>2</sub> bei 20 bar gemessen wurden. Auch für den A975 galt also, dass bei 80 °C nur der Wasserstoffpartialdruck ausschlaggebend für die *H*-Aufnahme war. Elektrolyt und CO<sub>2</sub> hatten keinen Einfluss.

Abbildung 4.19 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus L718, nachdem diese 30 Tage in Autoklaven bei erhöhtem Druck ausgelagert wurden.



**Abbildung 4.19:** Wasserstoffgehalt von L718 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck

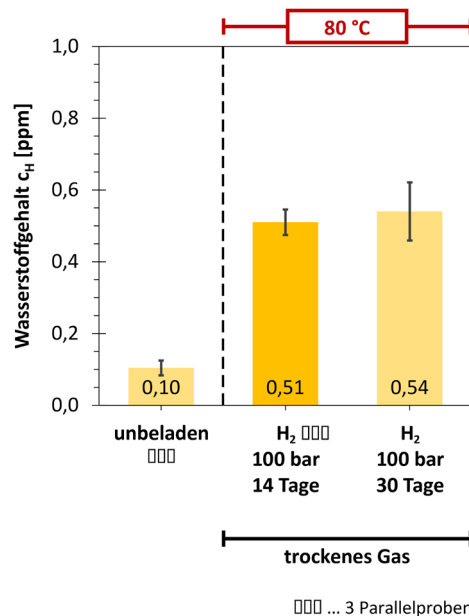
Im unbeladenen Zustand wies die Nickelbasislegierung L718 einen Gesamtwasserstoffgehalt von 0,30 ppm auf. Die Beladung mit trockenem Wasserstoffgas bei 25 °C führte zu einer geringen Wasserstoffaufnahme. Während der Wert für 20 bar H<sub>2</sub> kaum über jenem der unbeladenen Probe lag, fiel der Unterschied nach der Auslagerung in 100 bar H<sub>2</sub> deutlicher aus.

Nach Zugabe des Elektrolyten in den Auslagerungsversuchen mit Wasserstoffgas wurden gegenüber den trockenen Versuchen keine gravierenden Änderungen beobachtet. Bei 25 °C kam es zu einem sehr geringen zusätzlichen Anstieg des Wasserstoffgehalts, bei 80 °C war kein einheitlicher Trend feststellbar. Die nasse Auslagerung in CO<sub>2</sub> führte weder bei 25 °C noch bei 80 °C zu einer Wasserstoffaufnahme.

In der Gasmischung kam es zu einem Gesamtwasserstoffgehalt, der vergleichbar zu jenem war, der nach der nassen Auslagerung in 20 bar reinem H<sub>2</sub> gemessen wurde. Auch für den L718 galt, dass bei 80 °C ausschließlich der Wasserstoffpartialdruck ausschlaggebend für das Ausmaß der Wasserstoffaufnahme war.

### Ergebnisse zusätzlicher Auslagerungsversuche an ausgewählten Werkstoffen

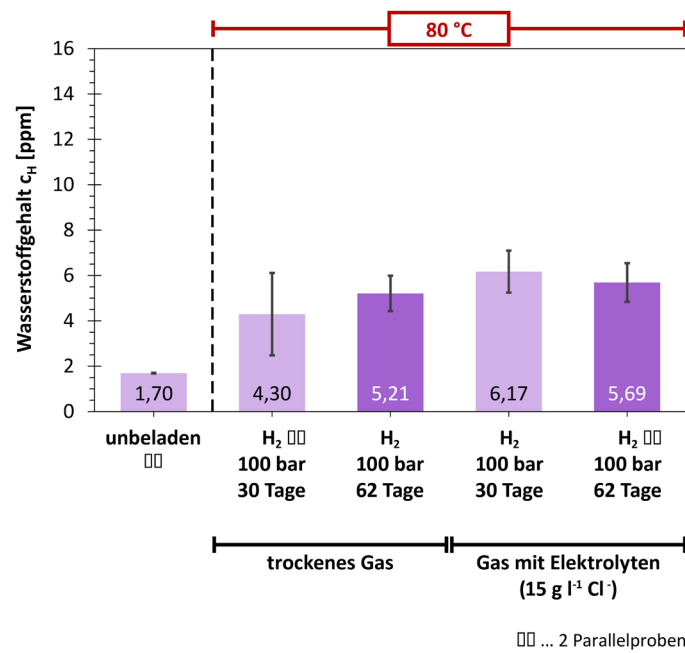
Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus 42CrMo4, welche 14 Tage lang in 100 bar trockenem  $H_2$  bei 80 °C ausgelagert wurden, sind in Abbildung 4.20 dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Wasserstoffgehalt von 42CrMo4 nach 14-tägiger Auslagerung in 100 bar trockenem  $H_2$ . Werte für unbeladenen Zustand und 30-tägige Auslagerung zum Vergleich

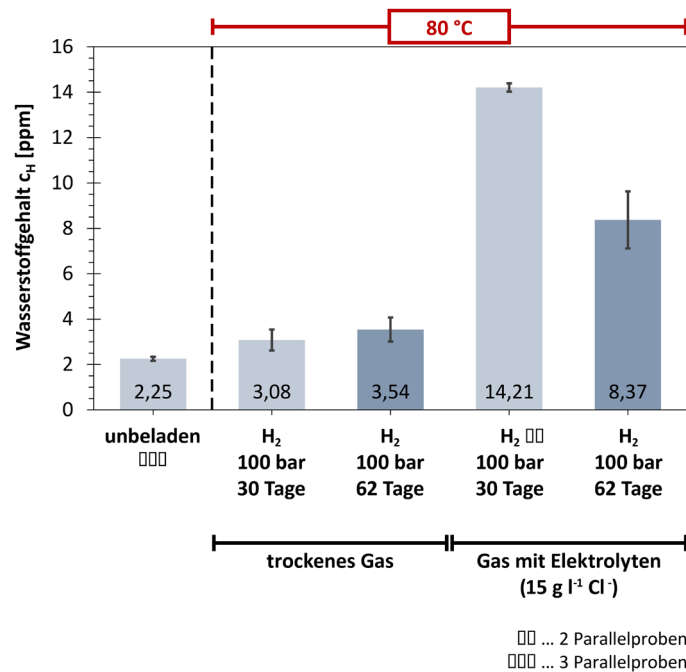
Bereits nach einer Auslagerungsdauer von 14 Tagen lag der Wasserstoffgehalt des 42CrMo4 auf jenem Niveau, das nach der hauptsächlich verwendeten Versuchsdauer von 30 Tagen gemessen wurde. Ein Gleichgewichtszustand und damit eine – unter diesen Bedingungen erreichbare – Sättigung der Proben mit Wasserstoff trat also schon früher ein.

Abbildung 4.21 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Super 13Cr, nachdem sie 62 Tage lang bei erhöhtem Druck ausgelagert wurden. Im Vergleich zu den Ergebnissen der 30-tägigen Auslagerung – unter denselben Bedingungen – wurden keine signifikanten Unterschiede im Wasserstoffgehalt festgestellt. Der Gleichgewichtszustand wurde unter diesen Bedingungen also bereits innerhalb der ersten 30 Tage erreicht.



**Abbildung 4.21:** Wasserstoffgehalt von Super 13Cr nach 62-tägiger Auslagerung in 100 bar H<sub>2</sub>. Werte für unbeladenen Zustand und 30-tägige Auslagerung zum Vergleich

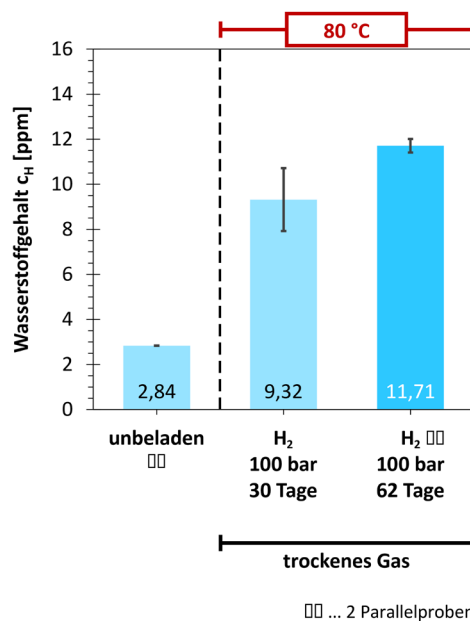
In Abbildung 4.22 sind Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Duplex 2205, die 62 Tage lang in trockenem und nassem H<sub>2</sub> ausgelagert wurden, dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 nach 62-tägiger Auslagerung in 100 bar H<sub>2</sub>. Werte für unbeladenen Zustand und 30-tägige Auslagerung zum Vergleich

Nach einer 62-tägigen Auslagerung in 100 bar trockenem  $H_2$  bei 80 °C lag der Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 auf demselben Niveau, wie bereits für die 30-tägige Beladung berichtet wurde. Der Gleichgewichtszustand dürfte also bereits innerhalb der ersten 30 Tage erreicht worden sein. Unter Bedingungen mit Elektrolyten wurde ein unerwartetes Ergebnis beobachtet: Der Wasserstoffgehalt nach 62 Tagen Auslagerung lag unter jenem, der nach 30 Tagen gemessen wurde. Mit dem etwas größeren Druckverlust (- 12 % gegenüber - 6 %) kann dieses Verhalten nicht erklärt werden. Auch die Messungen des pH-Werts – dieser betrug im Mittel 7,79 nach 30 Tagen und 8,37 nach 62 Tagen – lieferten keinen brauchbaren Hinweis. Eine gesicherte Erklärung für diesen Ausreißer kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Möglicherweise kam es nach einer längeren Versuchsdauer zu einer Veränderung in den Prozessen an der Probenoberfläche, wodurch mehr  $H$  abgeben als aufgenommen wurde. Eine Schichtbildung wurde jedoch nicht beobachtet.

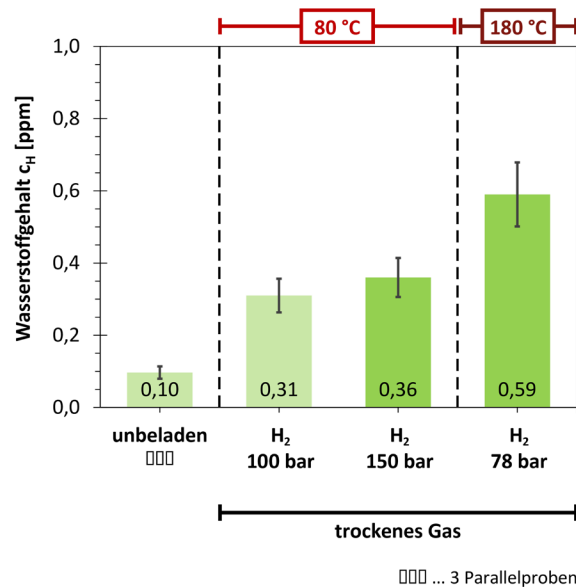
Abbildung 4.23 zeigt die Veränderung des Wasserstoffgehalts von Sanicro 28 – nach erfolgter Auslagerung in 100 bar trockenem  $H_2$  bei 80 °C – in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.



**Abbildung 4.23:** Wasserstoffgehalt von Sanicro 28 nach 62-tägiger Auslagerung in 100 bar trockenem  $H_2$ . Werte für unbeladenen Zustand und 30-tägige Auslagerung zum Vergleich

Nach 62 Tagen wurde ein gegenüber der 30-tägigen Auslagerung etwas erhöhter Wasserstoffgehalt gemessen. Da der Unterschied trotz der mehr als doppelt so langen Versuchsdauer nicht sehr groß war, ist davon auszugehen, dass das Gleichgewicht nach 30 Tagen beinahe erreicht wurde. Die Sättigung der Minizugprobe muss aufgrund des kleineren Durchmessers jedenfalls deutlich früher eingetreten sein.

Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus L80, die in 100 bar trockenem  $H_2$  bei 80 °C und in 78 bar trockenem  $H_2$  bei 180 °C ausgelagert wurden, sind in Abbildung 4.24 dargestellt.



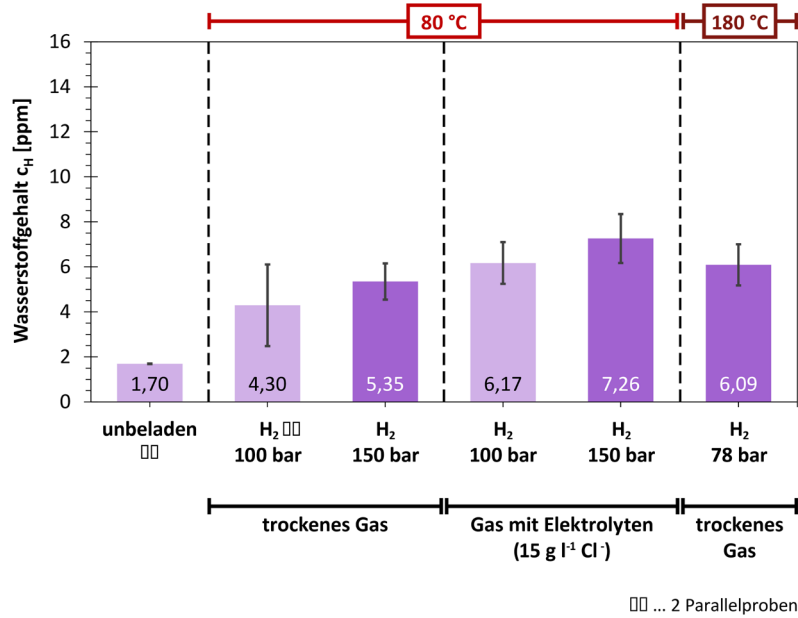
**Abbildung 4.24:** Wasserstoffgehalt von L80 nach 30-tägiger Wasserstoffbeladung in Autoklaven unter 150 bar bei 80 °C und unter 78 bar bei 180 °C. Werte für unbeladenen Zustand und 100 bar zum Vergleich

Eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks von 100 bar auf 150 bar bewirkte eine leichte Erhöhung des Gesamtwasserstoffgehalts der Auslagerungsprobe auf 0,36 ppm. Da dieser Wert innerhalb der möglichen Streuung liegt und die Differenz vergleichsweise gering ist, sollte der Steigerung des Wasserstoffgehalts keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Es kann ausgesagt werden, dass es bei einem 1,5-fach erhöhten Wasserstoffpartialdruck zu keiner signifikant angehobenen Wasserstoffaufnahme kam.

Wenn der Autoklav bei Raumtemperatur mit 78 bar  $H_2$  befüllt wurde, herrschte bei 180 °C nach dem idealen Gasgesetz ein Wasserstoffpartialdruck von rund 120 bar, was jenem Druck entsprach, der im mit 100 bar gefüllten Autoklaven bei 80 °C herrschte. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, bewirkte eine Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 180 °C bei gleichem Wasserstoffpartialdruck eine rund doppelt so große Wasserstoffaufnahme.

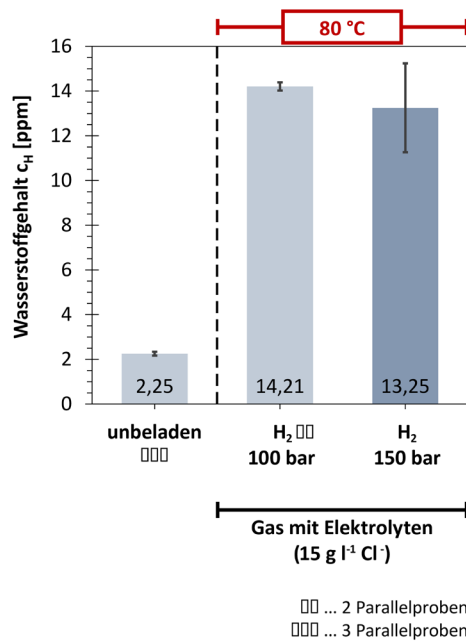
Abbildung 4.25 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Super 13Cr, nachdem sie in 100 bar  $H_2$  bei 80 °C und in 78 bar  $H_2$  bei 180 °C ausgelagert wurden (mit und ohne Elektrolyten). Eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks auf das 1,5-fache führte sowohl unter trockenen als auch unter nassen Bedingungen lediglich zu einem leicht gesteigerten Wasserstoffgehalt. Die

Temperaturerhöhung von 80 °C auf 180 °C bei der Beladung mit trockenem  $H_2$  hatte ebenfalls eine leichte Steigerung des Wasserstoffgehalts zur Folge. Der Wert liegt jedoch innerhalb der Streuung.



**Abbildung 4.25:** Wasserstoffgehalt von Super 13Cr nach 30-tägiger Wasserstoffbeladung in Autoklaven unter 150 bar bei 80 °C und unter 78 bar bei 180 °C. Werte für unbeladenen Zustand und 100 bar zum Vergleich

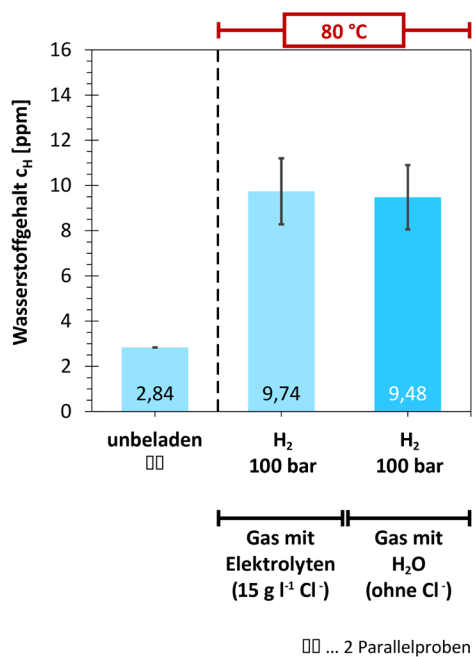
In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse vergleichbarer Untersuchungen an Duplex 2205 dargestellt.



**Abbildung 4.26:** Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 nach 30-tägiger Wasserstoffbeladung im Autoklaven unter 150 bar bei 80 °C. Werte für unbeladenen Zustand und 100 bar zum Vergleich

Eine Erhöhung des Drucks von 100 bar auf 150 bar bei der Beladung mit nassem  $H_2$  bewirkte einen leichten Abfall des gemessenen Gesamtwasserstoffgehalts von Duplex 2205. Dieser lag jedoch noch klar innerhalb derselben Größenordnung. Nichtsdestotrotz wäre vielmehr eine Steigerung der Wasserstoffaufnahme zu erwarten gewesen. Mit dem etwas größeren Druckverlust (- 17 % gegenüber - 6 %) kann dieses Verhalten nicht erklärt werden.

Abbildung 4.27 zeigt das Ergebnis der Wasserstoffanalyse an einer Probe aus Sanicro 28, nachdem sie in 100 bar  $H_2$  und reinem  $H_2O$  (ohne  $Cl^-$ ) bei 80 °C ausgelagert wurde.

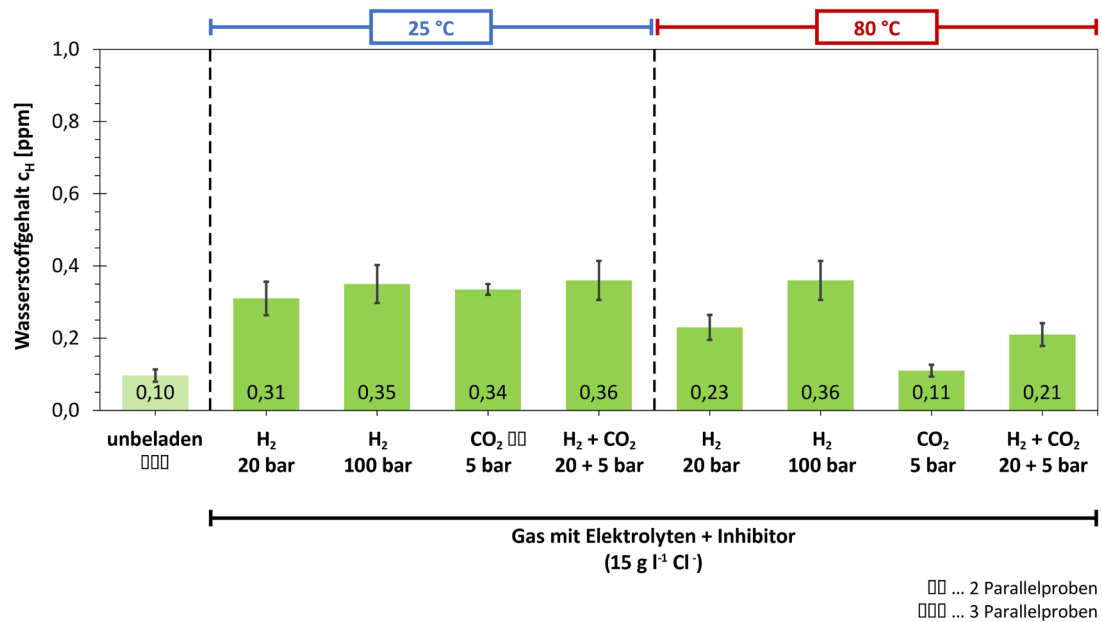


**Abbildung 4.27:** Wasserstoffgehalt von Sanicro 28 nach 30-tägiger Beladung im Autoklaven mit  $H_2$  und  $H_2O$  (100 bar, 80 °C). Werte für unbeladenen Zustand und Gas mit Elektrolyten zum Vergleich

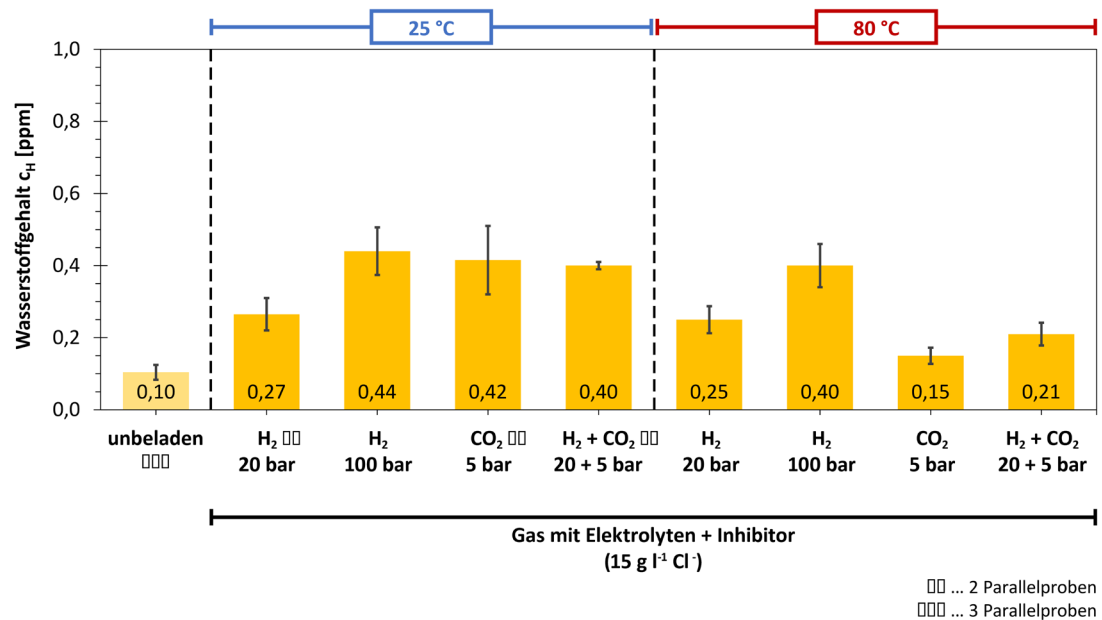
Die Chloridionen in der Lösung – die zusätzlich zu 100 bar  $H_2$  im Autoklaven anwesend war – hatten keinen Einfluss auf den Gesamtwasserstoffgehalt von Sanicro 28.



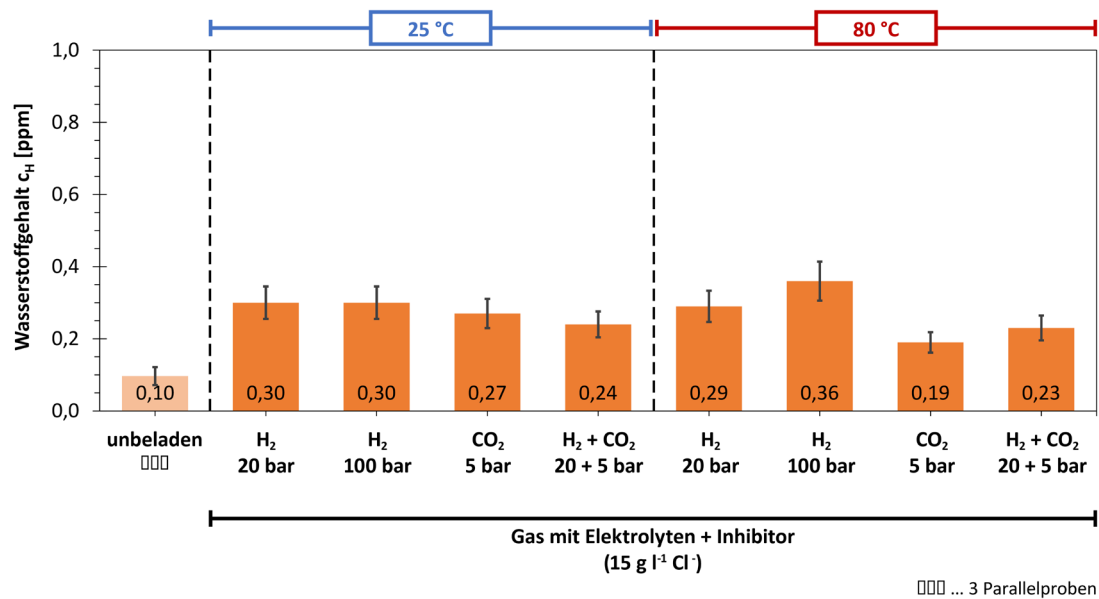
Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus den niedriglegierten Stählen L80, 42CrMo4 und P110, welche in einer NaCl-Lösung mit Inhibitor unter Bedingungen mit erhöhtem Druck ausgelagert wurden, sind in Abbildung 4.28, Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 dargestellt.



**Abbildung 4.28:** Wasserstoffgehalt von L80 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck bei Anwesenheit einer NaCl-Lösung mit Inhibitor. Wert für unbeladenen Zustand zum Vergleich



**Abbildung 4.29:** Wasserstoffgehalt von 42CrMo4 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck bei Anwesenheit einer NaCl-Lösung mit Inhibitor. Wert für unbeladenen Zustand zum Vergleich



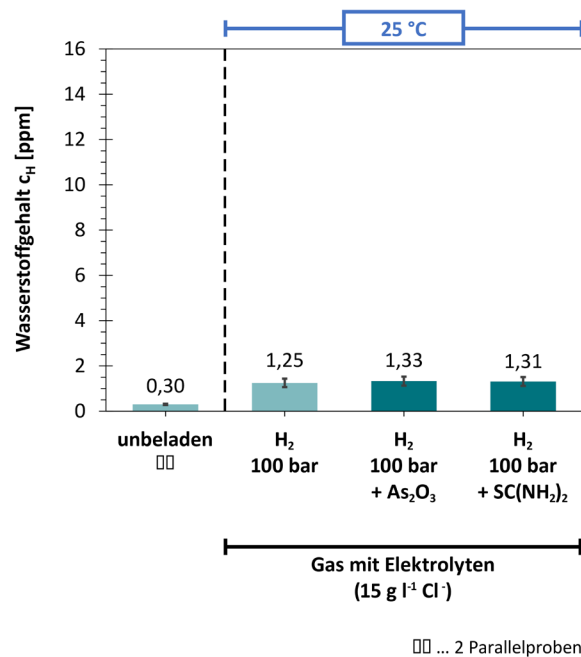
**Abbildung 4.30:** Wasserstoffgehalt von P110 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck bei Anwesenheit einer NaCl-Lösung mit Inhibitor. Wert für unbeladenen Zustand zum Vergleich

Bei den Auslagerungsversuchen mit Elektrolyten und Inhibitor in den verschiedenen Gasen bei 25 °C haben alle Proben aus niedriglegierten Stählen Wasserstoff absorbiert, zwischen den einzelnen Bedingungen wurden jedoch keine großen Unterschiede im Wasserstoffgehalt festgestellt. Im Vergleich zu den Auslagerungsversuchen ohne Inhibitor (Abbildung 4.12, Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14) kam es in CO<sub>2</sub> zu einer gesteigerten Wasserstoffaufnahme, obwohl der Inhibitor die Abtragsrate im Schnitt um 99 % gesenkt hat. Weniger Korrosion bedeutet eine verringerte Anzahl von generierten Wasserstoffatomen, die absorbiert werden können. Das beobachtete Verhalten steht im Gegensatz dazu und kann nicht zweifelsfrei erklärt werden.

In den Versuchen bei 80 °C wurden größere Unterschiede im Gesamtwasserstoffgehalt, der nach der Auslagerung unter den verschiedenen Bedingungen gemessen wurde, gefunden. Der höchste Gehalt wurde jeweils nach der Auslagerung in 100 bar H<sub>2</sub> beobachtet, gefolgt von 20 bar H<sub>2</sub> und der Gasmischung. Die geringste Wasserstoffaufnahme verzeichneten die Proben, welche in 5 bar CO<sub>2</sub> ausgelagert wurden. Unter diesen Bedingungen wurde am P110 eine durch den Inhibitor um etwa 44 % reduzierte Abtragsrate festgestellt. Die anderen beiden Werkstoffe zeigten bei 80 °C ein sehr ähnliches Verhalten wie bei 25 °C: Der Inhibitor hat die Abtragsrate um rund 96 % gesenkt. Im Gegensatz zu den Versuchen bei der niedrigeren Temperatur, hatte bei der höheren Temperatur die Reduktion der Korrosion auch eine Reduktion der Wasserstoffabsorption zur Folge.

Der Inhibitor hat die Wasserstoffaufnahme während der Auslagerung mit Elektrolyten in  $H_2$  nicht verhindert. Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen nach den Auslagerungsversuchen mit Inhibitor bei 80 °C waren vergleichbar mit jenen der Bedingungen ohne Inhibitor.

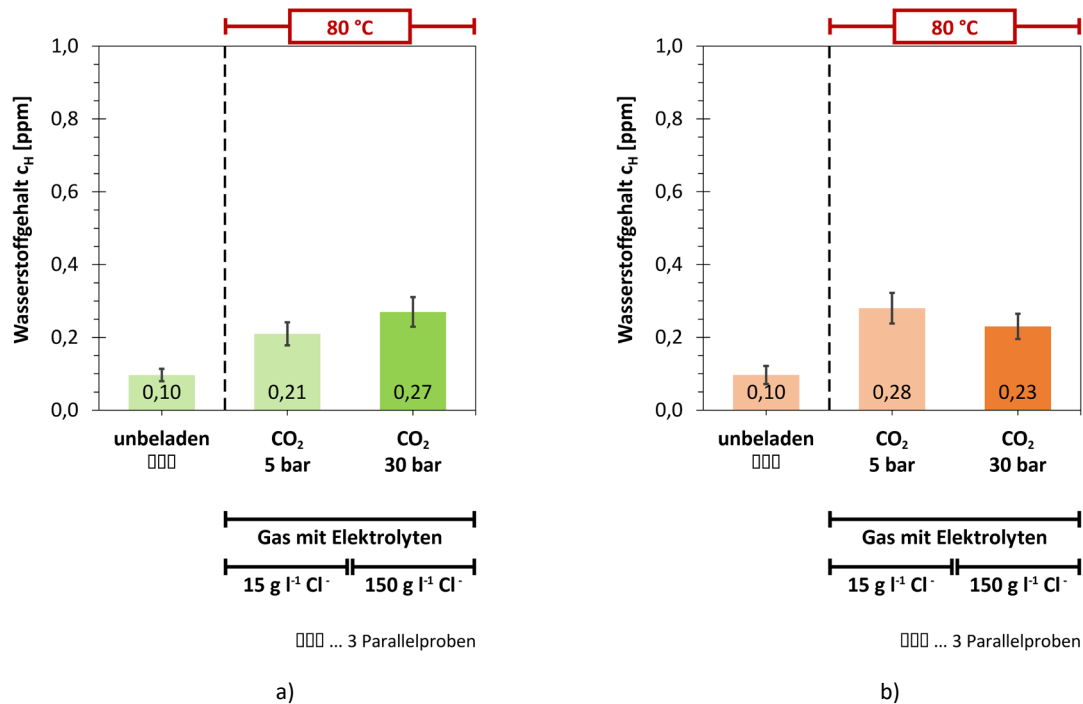
Abbildung 4.31 zeigt den Einfluss von Elektrodengiften auf den Gesamtwasserstoffgehalt von Proben aus L718, nachdem diese in 100 bar  $H_2$  bei 25 °C nass ausgelagert wurden.



**Abbildung 4.31:** Wasserstoffgehalt von L718 nach 30-tägiger Auslagerung in 100 bar  $H_2$  und NaCl-Lösung mit  $5 \text{ mg l}^{-1} As_2O_3$  bzw.  $1 \text{ g l}^{-1} SC(NH_2)_2$  bei 25 °C. Werte für unbeladenen Zustand und 100 bar  $H_2$  mit Elektrolyten ohne Elektrodengift zum Vergleich

Weder Arsenoxid ( $As_2O_3$ ) noch Thioharnstoff ( $SC(NH_2)_2$ ) haben in 100 bar  $H_2$  bei 25 °C zu einer – verglichen mit der Auslagerung ohne Elektrodengift – signifikant gesteigerten Wasserstoffaufnahme in die Nickelbasislegierung L718 geführt.

In Abbildung 4.32 sind die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus den niedriglegierten Stählen L80 und P110, die in 30 bar  $CO_2$  und einer  $NaCl$ -Lösung mit einem Chloridgehalt von  $150\text{ g l}^{-1}$  bei  $80\text{ °C}$  ausgelagert wurden, dargestellt.

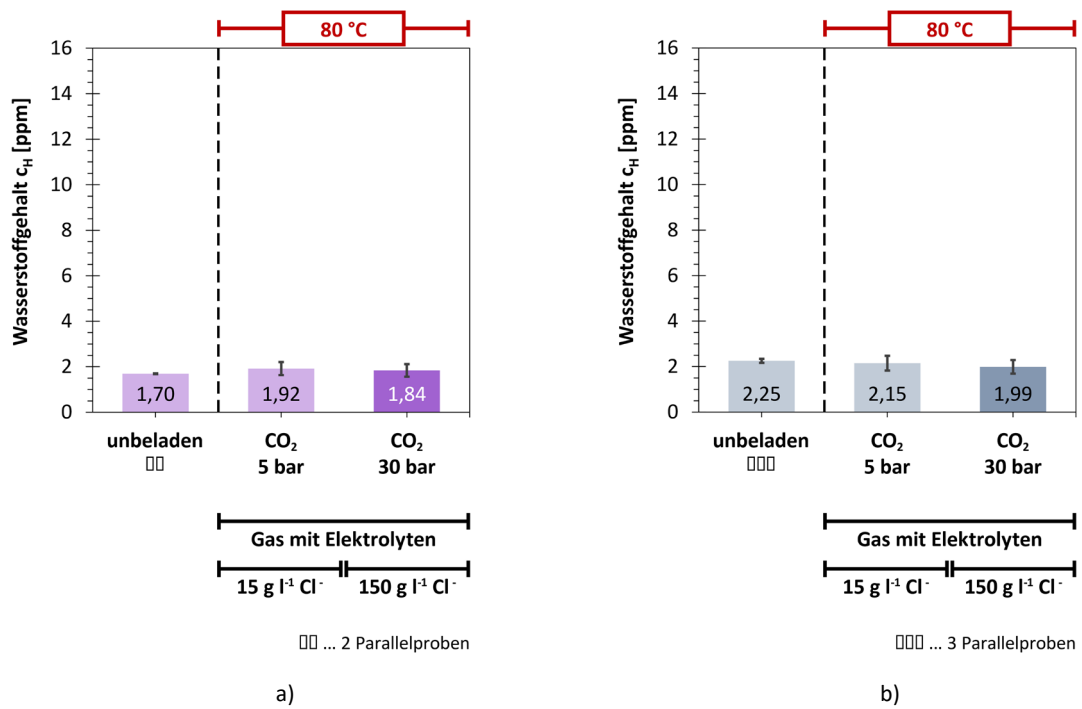


**Abbildung 4.32:** Wasserstoffgehalt von a) L80 und b) P110 nach 30-tägiger Auslagerung in 30 bar  $CO_2$  und Elektrolyten mit  $150\text{ g l}^{-1}\text{ Cl}^-$ . Werte für unbeladenen Zustand und 5 bar  $CO_2$  mit  $15\text{ g l}^{-1}\text{ Cl}^-$  zum Vergleich

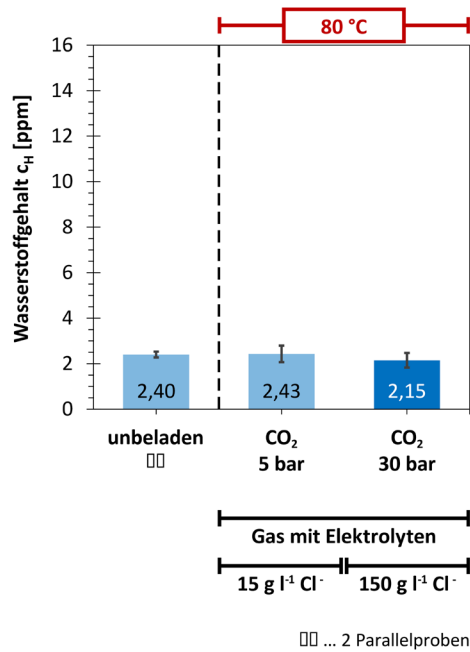
Die Kombination aus 10-facher Salinität und 6-fachem  $CO_2$ -Partialdruck führte beim L80 zu einem etwas gesteigerten Wasserstoffgehalt, beim P110 zu einem etwas verringerten. Aufgrund der Streuung konnte kein klarer Einfluss der aggressiveren Bedingungen auf die Wasserstoffaufnahme abgeleitet werden. An den Proben aus P110 wurde keine signifikante Änderung der Abtragsrate durch die verschärften Bedingungen beobachtet, an jenen aus L80 kam es zu einer Verringerung um ca. 41 %.

Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 zeigen den Gesamtwasserstoffgehalt der Proben aus Super 13Cr, Duplex 2205 und A975, nachdem diese unter denselben Bedingungen ausgelagert wurden.

Die Erhöhung der Salinität bei gleichzeitiger Steigerung des  $CO_2$ -Partialdrucks brachte keine Wasserstoffaufnahme in die Proben der drei getesteten, chemisch beständigen Legierungen mit sich. Es wurde keine Lochkorrosion oder andere Korrosionserscheinungen an den ausgelagerten Proben festgestellt.

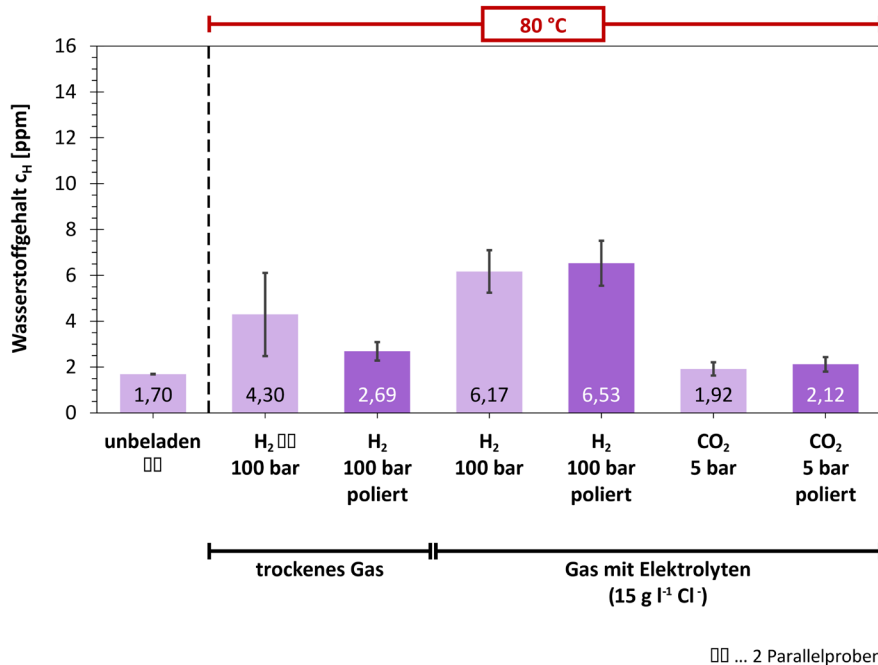


**Abbildung 4.33:** Wasserstoffgehalt von a) Super 13Cr und b) Duplex 2205 nach 30-tägiger Auslagerung in 30 bar CO<sub>2</sub> und Elektrolyten mit 150 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>. Werte für unbeladenen Zustand und 5 bar CO<sub>2</sub> mit 15 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> zum Vergleich



**Abbildung 4.34:** Wasserstoffgehalt von A975 nach 30-tägiger Auslagerung in 30 bar CO<sub>2</sub> und Elektrolyten mit 150 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>. Werte für unbeladenen Zustand und 5 bar CO<sub>2</sub> mit 15 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> zum Vergleich

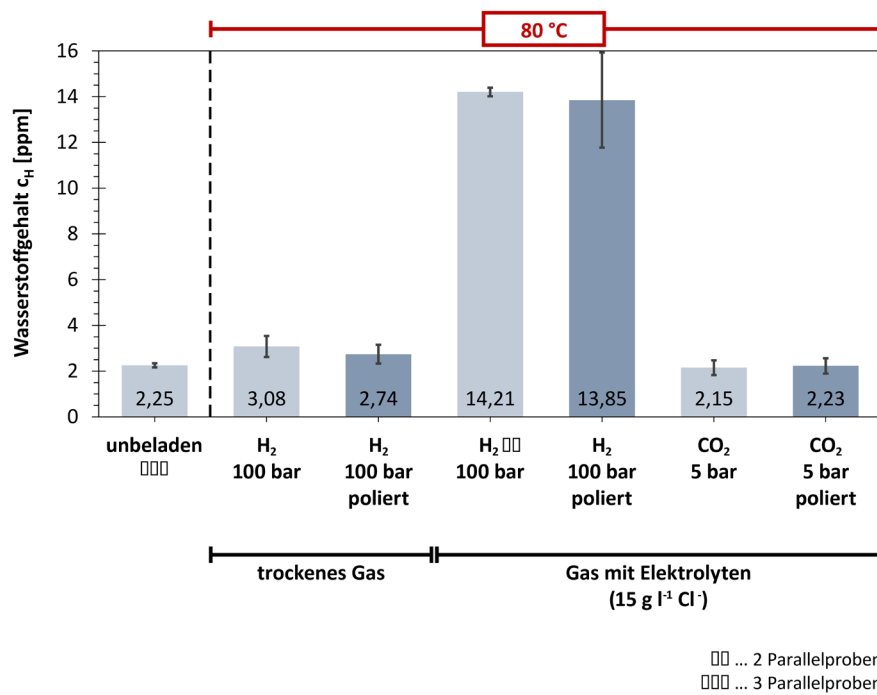
Die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an polierten Wasserstoffproben aus Super 13Cr, welche in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck ausgelagert wurden, sind in Abbildung 4.35 dargestellt.



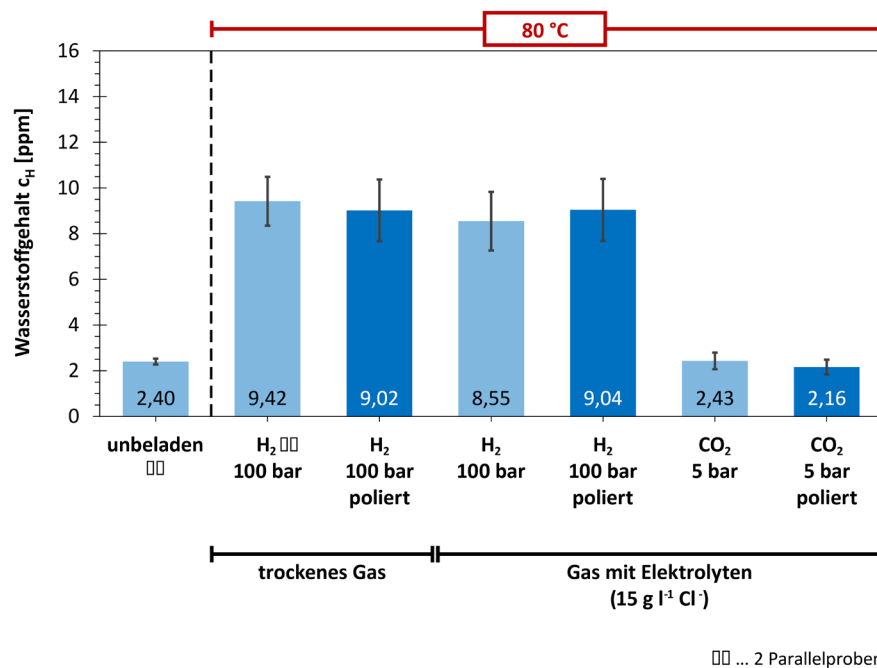
**Abbildung 4.35:** Wasserstoffgehalt von polierten Proben aus Super 13Cr nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck. Werte für unbeladene sowie im spanend bearbeiteten Zustand ausgelagerte Proben zum Vergleich

Das Polieren der Probenoberfläche hatte unter den Prüfbedingungen keinen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme von Super 13Cr. Lediglich in den Versuchen mit 100 bar trockenem  $H_2$  kam es zu einem Unterschied im Wasserstoffgehalt der polierten Probe und der im spanend bearbeiteten Zustand ausgelagerten Proben. Dieser dürfte jedoch auf die Streuung zurückzuführen sein. An den polierten Probenflächen trat – so wie auch bei allen bisher dargelegten Versuchen – keine Lochkorrosion auf.

Abbildung 4.36 und Abbildung 4.37 zeigen den Einfluss der polierten Probenoberfläche auf den Wasserstoffgehalt von Duplex 2205 und A975 nach der Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck. Weder in 100 bar trockenem  $H_2$  noch bei Anwesenheit eines Elektrolyten mit 100 bar  $H_2$  sowie 5 bar  $CO_2$  wurde ein Unterschied zwischen dem Wasserstoffgehalt der polierten Proben und jenem der im spanend bearbeiteten Zustand ausgelagerten Proben festgestellt. Unter keiner der Bedingungen wurde Lochkorrosion oder andere Korrosionserscheinungen an den ausgelagerten Proben beobachtet.

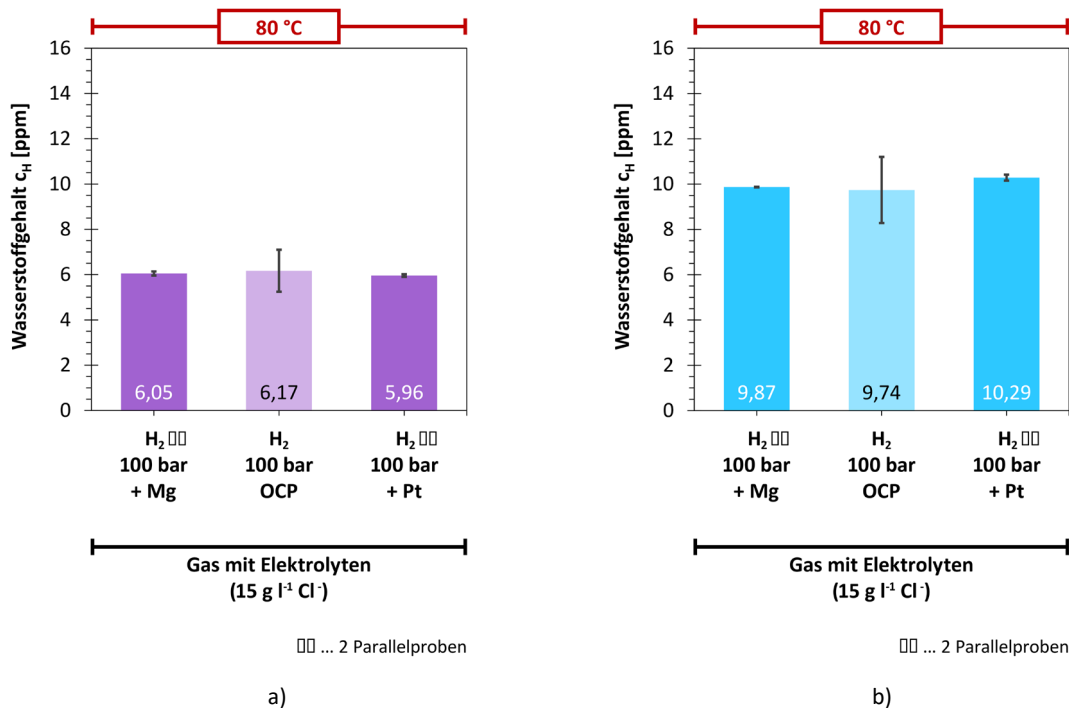


**Abbildung 4.36:** Wasserstoffgehalt von polierten Proben aus Duplex 2205 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck. Werte für unbeladene sowie im spanend bearbeiteten Zustand ausgelagerte Proben zum Vergleich



**Abbildung 4.37:** Wasserstoffgehalt von polierten Proben aus A975 nach 30-tägiger Auslagerung in Autoklaven unter Bedingungen mit erhöhtem Druck. Werte für unbeladene sowie im spanend bearbeiteten Zustand ausgelagerte Proben zum Vergleich

In Abbildung 4.38 sind die Ergebnisse der Wasserstoffanalysen an Proben aus Super 13Cr und Sanicro 28, welche mit *Mg* sowie *Pt* polarisiert und in 100 bar  $H_2$  bei 80 °C nass ausgelagert wurden, dargestellt.

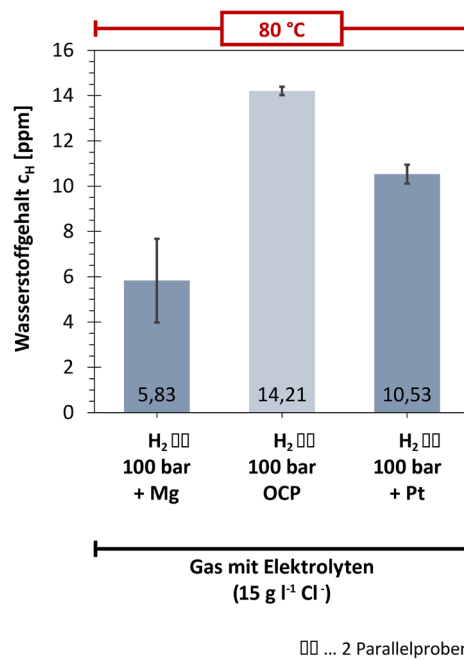


**Abbildung 4.38:** Wasserstoffgehalt von Mg- sowie Pt-polarisierten Proben aus a) Super 13Cr und b) Sanicro 28 nach 30-tägiger Auslagerung in 100 bar  $H_2$  und Elektrolyten mit 15 g  $l^{-1} Cl^{-}$ . Werte für den unbelasteten Zustand und bei Ruhepotential (,open circuit potential'; OCP) ausgelagerte Proben zum Vergleich

Bei Super 13Cr und Sanicro 28 hatte die Polarisierung mit *Mg* bzw. *Pt* keinen Einfluss auf den Wasserstoffgehalt der Proben nach der Auslagerung mit Elektrolyten in 100 bar  $H_2$ . Die Ergebnisse weichen kaum von jenen ab, die nach der Auslagerung beim Ruhepotential gemessen wurden.

Abbildung 4.39 zeigt die Abhängigkeit des Gesamtwasserstoffgehalts der Proben aus Duplex 2205 – die ebenfalls in 100 bar  $H_2$  bei 80 °C mit Elektrolyten ausgelagert wurden – vom Potential. Sowohl bei den *Mg*-polarisierten als auch bei den *Pt*-polarisierten Proben wurde eine geringere Wasserstoffaufnahme gemessen als bei jenen Proben, die bei Ruhepotential ausgelagert wurden.

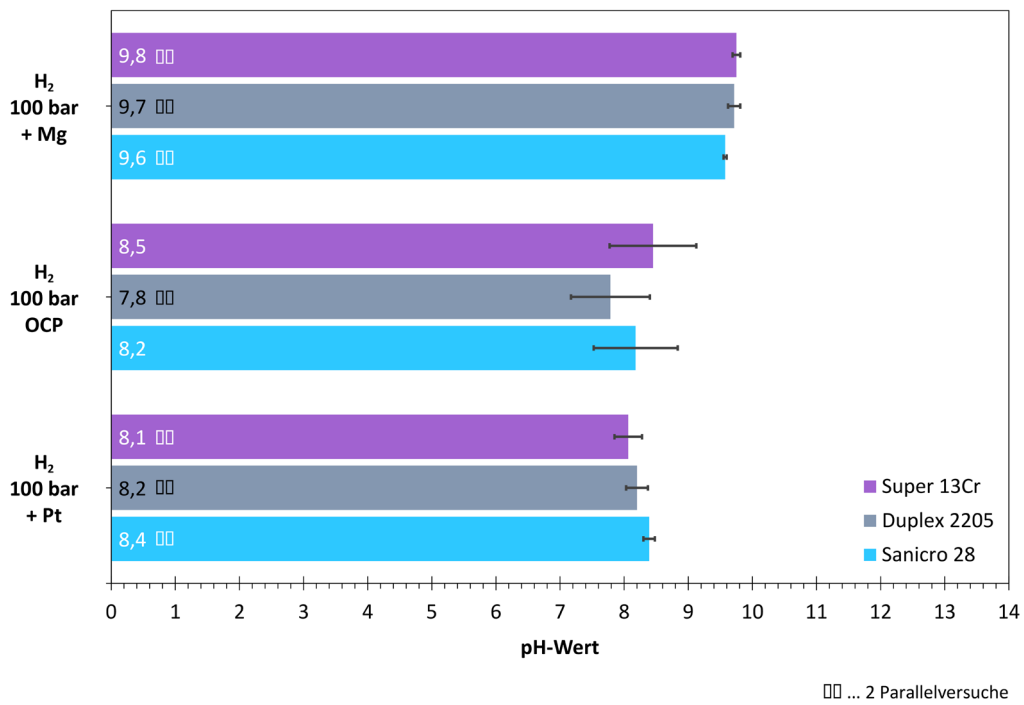




**Abbildung 4.39:** Wasserstoffgehalt von Mg- sowie Pt-polarisierten Proben aus Duplex 2205 nach 30-tägiger Auslagerung in 100 bar H<sub>2</sub> und Elektrolyten mit 15 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>. Werte für den unbelasteten Zustand und bei Ruhepotential („open circuit potential“; OCP) ausgelagerte Proben zum Vergleich

Der jeweilige pH-Wert des Elektrolyten nach der Auslagerung polarisierter und unpolarisierter Proben aus Super 13Cr, Duplex 2205 und Sanicro 28 in 100 bar H<sub>2</sub> bei 80 °C ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Bei Parallelversuchen sind im Diagramm Mittelwert und Standardabweichung ersichtlich, bei Einzelmessungen zeigt der Streubalken eine Abweichung von ± 8 % des Messwerts an.

Der Elektrolyt der Auslagerungsversuche mit Mg-polarisierten Proben war durchwegs basischer als jener der Tests mit Pt-polarisierten und unpolarisierten Proben. Zudem wurde das Mg-Band während der Versuche größtenteils aufgelöst. Die Lösung wies weiße Schlieren auf und fühlte sich seifig an.



**Abbildung 4.40:** pH-Wert der Lösung nach 30-tägiger Auslagerung von Mg- sowie Pt-polarisierten Proben aus chemisch beständigen Stählen in 100 bar H<sub>2</sub> und Elektrolyten mit 15 g l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup> bei 80 °C. Werte für die bei Ruhepotential durchgeführten Versuche zum Vergleich

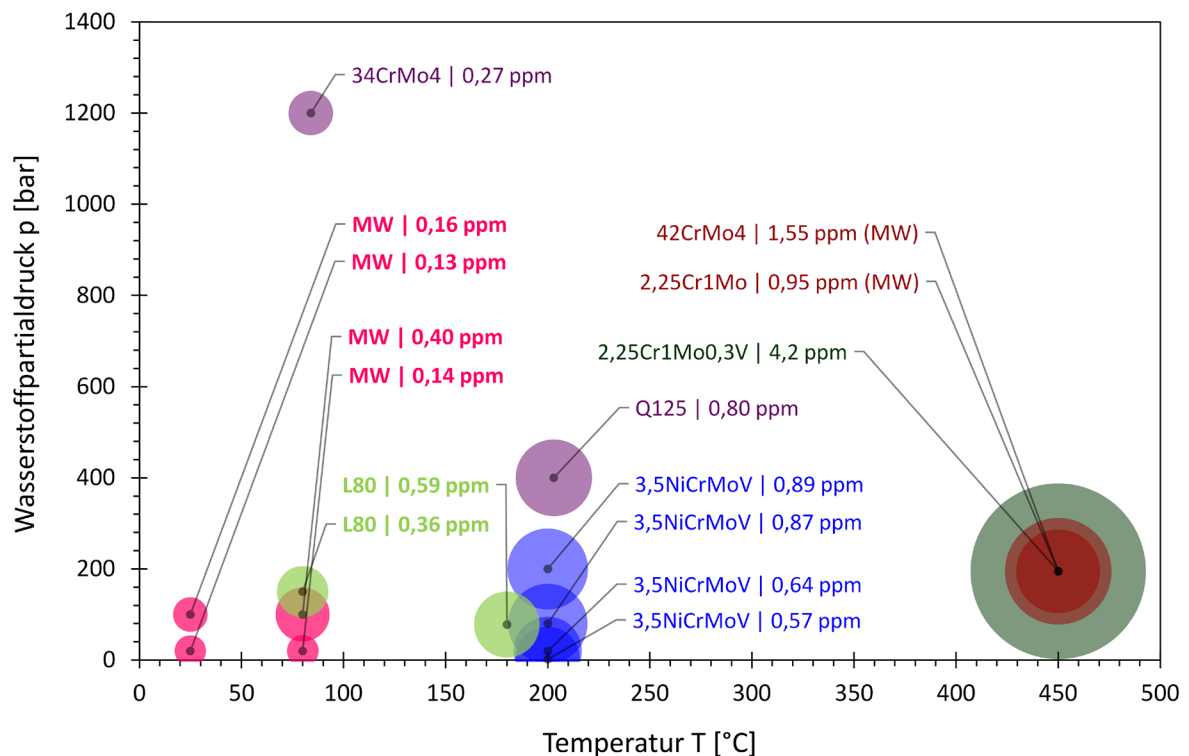
## 5 Diskussion

### 5.1 Einfluss des Prüfdrucks

Nach den Auslagerungstests an den niedriglegierten Stählen (L80, 42CrMo4 und P110) mit trockenem Wasserstoffgas bei erhöhtem Druck wurden Gesamtwasserstoffgehalte gemessen, die eine – im Allgemeinen niedrige, jedoch nachweisbare – Wasserstoffaufnahme in den Werkstoff zeigten.

Die Unterschiede in den Werten sind auf verschiedene Einflussfaktoren zurückzuführen, wovon einer der Wasserstoffpartialdruck ist. Nach *Sieverts und Krumbhaar* [25] führt ein höherer Druck zu einer größeren Menge an absorbiertem Wasserstoff im Material. Dieser Zusammenhang wurde bei allen drei getesteten niedriglegierten Stählen beobachtet, wobei der Effekt in den Auslagerungsversuchen mit trockenem  $H_2$  bei 80 °C am stärksten ausgeprägt war.

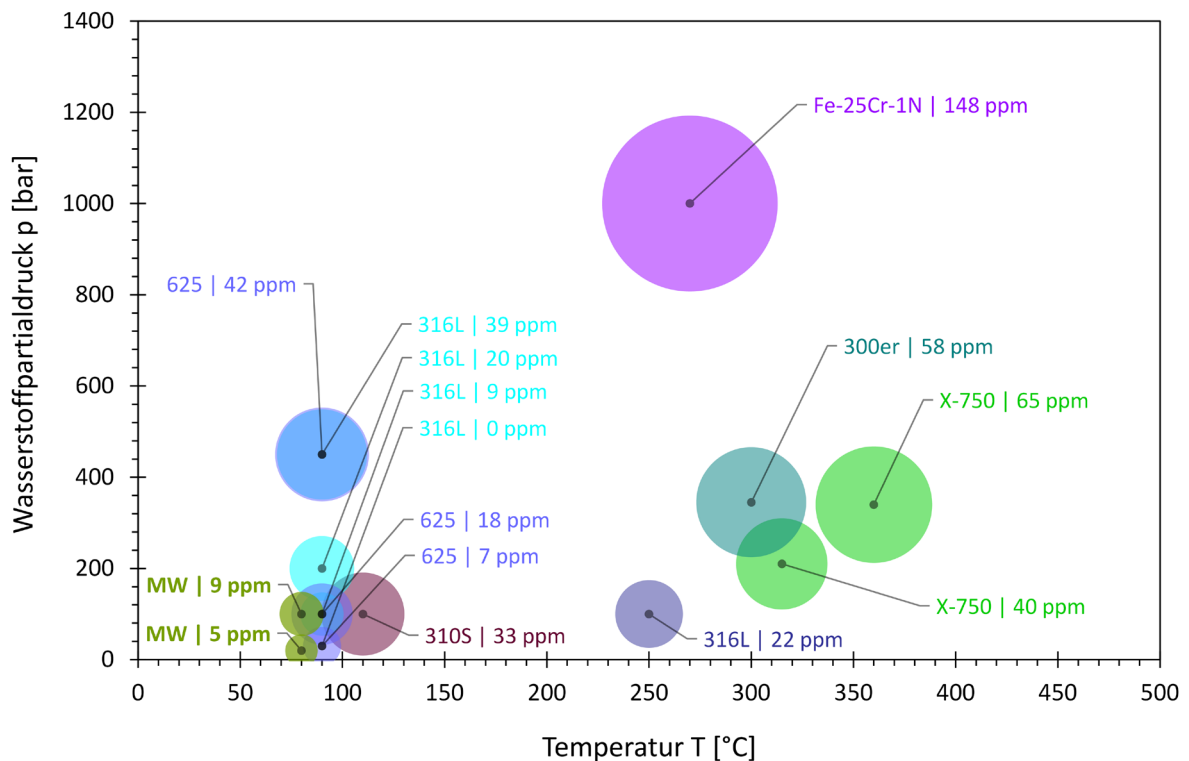
Abbildung 5.1 vergleicht die – nach der Auslagerung von L80, 42CrMo4 und P110 in trockenem  $H_2$  – gemessenen Wasserstoffgehalte mit Literaturwerten für niedriglegierte, martensitische Stähle. Wie die Abbildung verdeutlicht, stimmen die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Werte für die Wasserstoffaufnahme von niedriglegierten Stählen in  $H_2$  – unter Berücksichtigung des Sieverts'schen Gesetzes (3) – gut mit jenen überein, die in der Literatur [35–38] für ähnliche Werkstoffe berichtet wurden.



**Abbildung 5.1:** Wasserstoffgehalte verschiedener niedriglegierter, martensitischer Stähle in Abhängigkeit von Wasserstoffpartialdruck und Temperatur: Vergleich von Ergebnissen dieser Arbeit (● L80; ● Mittelwert der Wasserstoffgehalte für L80, 42CrMo4 und P110) mit jenen aus der Literatur (● [35]; ● [36]; ● [37]; ● [38])

Bei den chemisch beständigen Stählen bewirkte die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks im Allgemeinen eine gesteigerte Wasserstoffaufnahme. Unter trockenen Bedingungen war dieser Effekt lediglich bei erhöhter Temperatur deutlich zu sehen, bei Raumtemperatur konnten keine signifikanten Steigerungen verzeichnet werden.

Abbildung 5.2 zeigt einen Vergleich des mittleren Wasserstoffgehalts von Sanicro 28, A975 und L718 nach 30-tägiger Auslagerung in trockenem  $H_2$  bei 80 °C mit Literaturwerten für austenitische, chemisch beständige Stähle und Nickelbasislegierungen. Da in den Tests bei 25 °C für diese Werkstoffe keine Wasserstoffgehalte gemessen wurden, die signifikant über jenen der unbeladenen Bedingung lagen, wurde auf deren Darstellung verzichtet. Das Diagramm weist auf eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit präsentierten Werte mit jenen hin, die in der Literatur [40–45] für ähnliche Materialien berichtet wurden.



**Abbildung 5.2:** Wasserstoffgehalte verschiedener austenitischer, chemisch beständiger Stähle und Nickelbasislegierungen in Abhängigkeit von Wasserstoffpartialdruck und Temperatur: Vergleich von Ergebnissen dieser Arbeit (● Mittelwert der Wasserstoffgehalte für Sanicro 28, A975 und L718) mit jenen aus der Literatur (● [40]; ● [41]; ● [42]; ● [43]; ● [44]; ● [45])

Da es in den Versuchen bei erhöhtem Druck zu keinem Versagen einer konstant belasteten Probe kam, konnte kein Einfluss des Prüfdrucks auf die Versprödung der untersuchten Werkstoffe ausgemacht werden. Wasserstoffpartialdrücke von 100 bar und mehr haben nicht ausgereicht, um in den Proben einen Wasserstoffgehalt hervorzurufen, der zur Initiierung und in weiterer Folge zum Wachstum von Rissen geführt hätte.

## 5.2 Einfluss der Temperatur

Die dargelegten Ergebnisse der Wasserstoffanalysen, Abbildung 5.1, Abbildung 5.2 und die Literaturobwertung in Kapitel 2 zeigen, dass es bei einer höheren Temperatur zu einer gesteigerten Wasserstoffaufnahme kommt. Dass die Temperaturerhöhung – so wie vom Sieverts'schen Gesetz (3) vorhergesagt – einen weitaus stärkeren Effekt auf die Wasserstoffaufnahme hat als eine Steigerung des Drucks, konnte mit den Auswertungen ebenfalls gezeigt werden.

Da keine der CLT-Proben in den Versuchen bei erhöhtem Druck gebrochen ist, konnte der Einfluss der Temperatur auf die Wasserstoffversprödung nicht ausgelotet werden. Aufgrund der Tatsache, dass tiefere Temperaturen die Versprödung betreffend kritischer sind und höhere Temperaturen zu einer gesteigerten Wasserstoffaufnahme führen, kann folgender Fall als – in der Praxis – ungünstigste Kombination festgehalten werden: Ein Bauteil ist  $H_2$  bei erhöhter Temperatur ausgesetzt, wird nach einiger Zeit abgekühlt und belastet.

## 5.3 Werkstoffeinfluss

### 5.3.1 Festigkeit

Bei den niedriglegierten Stählen haben die beiden höherfesten Materialien (42CrMo4 und P110) tendenziell etwas mehr Wasserstoff aufgenommen als der L80, welcher die niedrigste Festigkeit aufwies. Dieses Verhalten wurde sowohl in den Auslagerungstests mit  $H_2S$  als auch in jenen mit  $H_2$  beobachtet.

In den Versuchen unter konstanter Last bei 1 bar  $H_2S$  versagten die Proben der martensitischen Stähle in Reihenfolge abnehmender Festigkeit: Zuerst brachen die Proben aus P110, anschließend jene aus 42CrMo4 und schließlich die Super 13Cr-Proben. Keine der Proben aus L80, welcher die niedrigste Festigkeit aufwies, versagte in den durchgeführten Tests.

### Grenzwasserstoffgehalte

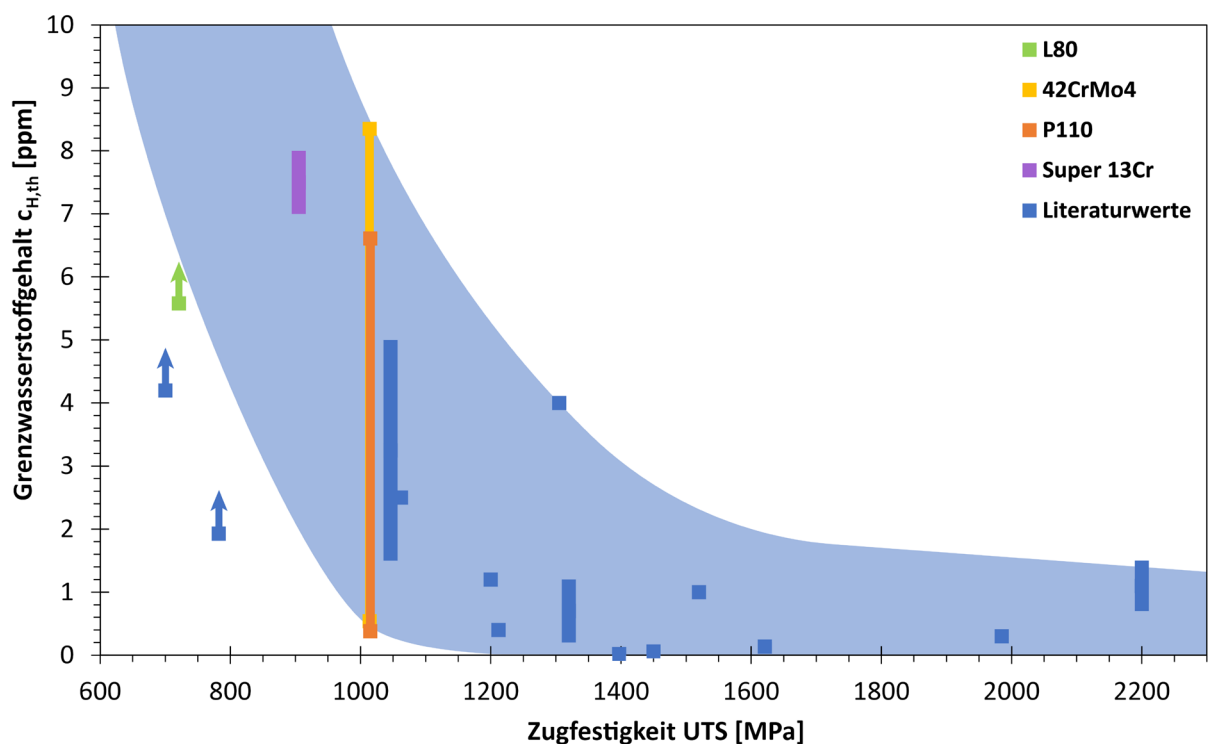
Trotz eines – nach der Auslagerung im  $H_2S$ -gesättigten Medium gemessenen – maximalen Gesamtwasserstoffgehalts von 5,58 ppm brach keine der Proben aus L80 unter der konstanten Belastung von 90 % der Mindeststreckgrenze. Der Grenzwasserstoffgehalt, welcher für das Auftreten einer Versprödung vorhanden sein muss, liegt also über diesem Wert. Da in den Autoklaventests weitaus niedrigere Wasserstoffaufnahmen beobachtet wurden, kann ausgesagt werden, dass der sauergasbeständige L80 für den Einsatz in Wasserstoffgas mit einem Druck von bis zu 150 bar geeignet ist.

Nach den Auslagerungsversuchen an Proben aus 42CrMo4 wurde ein maximaler Wasserstoffgehalt von 0,54 ppm gemessen, wobei zugleich kein Bruch einer CLT-Probe zu beobachten war. In den  $H_2S$ -Tests versagte der Werkstoff bereits nach 80 min, nach dreistündiger Auslagerung wurde ein

Wasserstoffgehalt von 8,35 ppm gemessen. Das Limit liegt also irgendwo zwischen diesen beiden Werten. Simultan liegt der Grenzwasserstoffgehalt für den P110 zwischen 0,38 ppm und 6,61 ppm.

Die CLT-Proben aus Super 13Cr versagten im  $H_2S$ -gesättigten Medium nach rund 3,5 h. Nach 3 h wurde ein Wasserstoffgehalt von 6,97 ppm gemessen. Nach den Autoklaventests wurden maximal 7,26 ppm beobachtet, dies jedoch bei einer – für die Wasserstoffversprödung weniger kritischen – höheren Temperatur. Auch wenn keine der bei erhöhtem Druck ausgelagerten CLT-Proben aus Super 13Cr versagte, ist – unter Berücksichtigung der Literatur [303] – davon auszugehen, dass die erzielten Wasserstoffgehalte von rund 7 ppm in einem Langsamzugversuch bei Raumtemperatur zu Bruchflächen mit spröden Merkmalen geführt hätten. Der Grenzwasserstoffgehalt für den Super 13Cr dürfte demnach im Bereich von 7 ppm bis 8 ppm liegen.

Abbildung 5.3 vergleicht die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Grenzwasserstoffgehalte mit Werten aus der Literatur.



**Abbildung 5.3:** Grenzwasserstoffgehalte für die Versprödung verschiedener martensitischer und bainitischer Stähle (Literaturwerte aus [35–37,55,181,186,214,227,261,263,266,302,303]), fehlende Werte für die Zugfestigkeit wurden mit  $1,1 \times YS$  abgeschätzt)

Auch wenn die Anfälligkeit gegenüber Wasserstoffversprödung nicht allein von der Festigkeit bestimmt wird, ermöglicht dieses Diagramm eine erste, grobe Beurteilung. Nach Betrachtung der

---

Literatur (z.B. [256]) ist auch klar, dass nicht der Gesamtwasserstoffgehalt einer Probe bzw. eines Bauteils entscheidend ist, sondern vielmehr jener, der an lokalen Spannungskonzentrationen vorliegt. Zumindest bei der internen Wasserstoffversprödung (IHE) muss jedoch genug  $H$  im Material gelöst sein, damit auch genug zu Kerben und dergleichen diffundieren kann. Kerben und sonstige Spannungskonzentrationen sind in der Praxis ohnehin von vornherein zu vermeiden. Zudem ist der Gesamtwasserstoffgehalt versuchstechnisch deutlich besser zugänglich als es bei der lokalen Wasserstoffkonzentration der Fall ist.

Aus der Literaturlauswertung geht hervor, dass es zwei Grenzwasserstoffgehalte gibt: Zum einen den  $H$ -Gehalt, welcher zur Initiierung eines Risses nötig ist (höher), zum anderen jenen, der einen bereits vorhandenen Riss wachsen lässt (niedriger). Dieser Umstand spielt definitiv auch in der Unterscheidung zwischen interner (IHE) und externer (HEE) Wasserstoffversprödung – wie sie beispielsweise von *Symons* [45] beschrieben wird – eine Rolle.

### 5.3.2 Gefüge

Der 42CrMo4 absorbierte – trotz niedrigerer Festigkeit – im Schnitt mehr Wasserstoff als der P110. Dieses Verhalten kann mit der etwas feineren Mikrostruktur des erstgenannten Stahls erklärt werden, die mehr Grenzflächen bietet, welche als Wasserstofffallen wirken.

Im Vergleich mit den anderen martensitischen Stählen (L80, 42CrMo4 und P110) hat der Super 13Cr in den Auslagerungstests bei erhöhtem Druck eine deutliche Wasserstoffaufnahme gezeigt, die ca. um den Faktor zehn höher war. In den  $H_2S$ -Tests betrug der Faktor zwei bis drei. Der Grund dafür ist der hohe Restaustenitanteil, der beim Super 13Cr ca. 16 % betrug. Bei den übrigen martensitischen Stählen war kein Restaustenit nachweisbar. Aufgrund seiner hohen Wasserstofflöslichkeit agiert der Austenit als ‚Speicher‘ für  $H$  und hebt damit den Gesamtwasserstoffgehalt des Materials.

Die austenitischen Werkstoffe (Sanicro 28, A975 und L718) haben in den Autoklaventests bis zu 20 Mal mehr Wasserstoff aufgenommen als die niedriglegierten, martensitischen Stähle. Auch dieser Umstand ist auf die unterschiedlich große Wasserstofflöslichkeit der beiden Gitter zurückzuführen.

Der ferritisch-austenitische Duplex 2205 nimmt eine Sonderstellung ein. Da bei diesem Werkstoff der Einfluss des Gefüges mit jenem durch das wässrige Medium korreliert ist, wird er in Abschnitt 5.4.1 gesondert diskutiert



## 5.4 Einfluss von wässrigen Medien

In den Autoklaventests an den vier martensitischen Stählen (L80, 42CrMo4, P110 und Super 13Cr) hat die Anwesenheit der NaCl-Lösung die Wasserstoffaufnahme aus dem Wasserstoffgas in den meisten Fällen gefördert. Dieser Effekt war bei Raumtemperatur stärker ausgeprägt als bei 80 °C. Da die Proben nach der Auslagerung in  $H_2$  mit Elektrolyten noch einen metallischen Glanz aufwiesen, kann ein massiver Korrosionsangriff ausgeschlossen werden. Nichtsdestotrotz waren die niedriglegierten Stähle leicht angelaufen, was auf ein gewisses Maß an Korrosion hinweist. Das Fehlen jeglicher Anzeichen von gleichförmiger sowie von Lochkorrosion beim Super 13Cr lässt vermuten, dass bei gleicher  $H$ -Belegung vom Super 13Cr mehr  $H$  absorbiert wird bzw. dass bei vergleichbarer  $H$ -Aufnahme weniger Korrosionsangriff auftritt. Auch der höchst korrosionsbeständige L718 zeigte in noch abgeschwächerter Form dieses Verhalten. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf ein unterschiedliches Rekombinationsverhalten passiver und aktiver Oberflächen.

Das Zusammenspiel von NaCl-Lösung und  $CO_2$  führte bei den niedriglegierten Stählen zu gleichförmiger Korrosion und steigerte so den Wasserstoffgehalt. Die Werte lagen jedoch unter jenen, die nach der Auslagerung in  $H_2$  gemessen wurden. Die chemisch beständigen Stähle sowie die Nickelbasislegierung waren weniger von Korrosionsangriff betroffen. Selbst ein 6-facher  $CO_2$ -Partialdruck in Kombination mit einem 10-fachen Chloridgehalt änderten an dieser Tatsache nichts. Es trat weder eine Wasserstoffaufnahme auf, noch war Lochkorrosion zu beobachten.

Die Auslagerung der Werkstoffe in der aggressiven,  $H_2S$ -gesättigten „NACE Solution A“ führte bei den martensitischen Stählen L80, 42CrMo4, P110 und Super 13Cr zu einem starken Korrosionsangriff sowie zu damit einhergehenden, hohen Wasserstoffgehalten. Bis auf den L80 kam es unter diesen Bedingungen bei allen genannten Werkstoffen zum Versagen der Proben, die mit 90 % der Mindeststreckgrenze belastet waren. Die höherlegierten Werkstoffe Duplex 2205, Sanicro 28, A975 und L718 wurden vom  $H_2S$ -gesättigten Medium nicht signifikant angegriffen und haben folglich auch keine Wasserstoffaufnahme gezeigt. Eine der CLT-Proben aus Duplex 2205 versagte, ohne dass an den Auslagerungsproben ein erhöhter Wasserstoffgehalt festgestellt wurde. Die mögliche Ursache dafür wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 5.4.1 Duplexstahl 2205

Wie die stereomikroskopischen sowie elektronenoptischen Aufnahmen an der Bruchfläche der im  $H_2S$ -gesättigten Medium gebrochenen Probe aus Duplex 2205 nahelegen, ist es zu einem lokalen

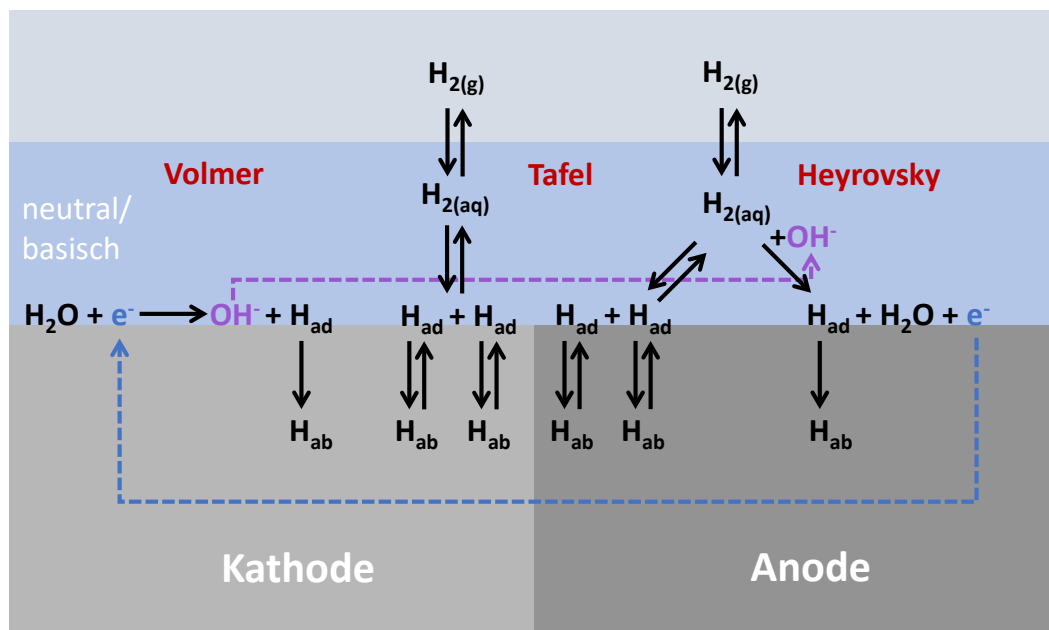
Angriff auf einen Gefügebestandteil gekommen. Der Korrosionsprozess hat Wasserstoff erzeugt, welcher aufgrund der Wirkung des Promotors  $H_2S$  verstärkt aufgenommen wurde, und zum spröden Versagen führte.

Bei keinem anderen der untersuchten Werkstoffe hat die Kombination aus 100 bar  $H_2$ ,  $NaCl$ -Lösung und einer Temperatur von 80 °C eine – gegenüber den übrigen Bedingungen der Autoklaventests – derart starke Steigerung des Wasserstoffgehalts hervorgerufen, wie es beim Duplex 2205 der Fall war. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich zum Teil auf die Unterschiede in Diffusionsgeschwindigkeit und Wasserstofflöslichkeit zwischen den beiden Gefügebestandteilen zurückzuführen: Der Ferrit transportiert den Wasserstoff zum Austenit, der eine große Speicherkapazität für diesen aufweist. Im Ferrit steht durch die Abgabe von  $H$  an den Austenit wieder mehr Platz zur Verfügung, womit eine weitere Wasserstoffaufnahme aus der Umgebung begünstigt wird.

Der beschriebene Effekt kann nur in Gegenwart eines Elektrolyten eine Rolle spielen, da in den trockenen Versuchen weder bei 25 °C noch bei 80 °C ein signifikant gesteigerter Gesamtwasserstoffgehalt beobachtet wurde. Aufgrund der Tatsache, dass die austenitischen Werkstoffe nach trockener Auslagerung annähernd gleich hohe Wasserstoffgehalte gezeigt haben, wie nach Auslagerung mit Elektrolyten, kann ausgesagt werden, dass der an der Oberfläche befindliche Austenit des Duplexstahls unter beiden Bedingungen gleich viel Wasserstoff aufnimmt. Der oberflächennahe Austenit ist jedoch nicht mit den tiefer liegenden Austenitkörnern verbunden und kann  $H$  deshalb nicht an diesen weitergeben, wodurch die Probe insgesamt nur wenig  $H$  aufnehmen wird.

Aufgrund des Potentialunterschieds der beiden Phasen ist ein galvanischer Effekt (Elementbildung) zwischen Ferrit und Austenit. Dieser konnte durch Polarisation von Auslagerungsproben mit dem edlen  $Pt$  sowie dem unedlen  $Mg$  auch nachgewiesen werden: Während die Wasserstoffgehalte von Super 13Cr (Ferrit-Martensit) und Sanicro 28 (Austenit) nach 30-tägiger Auslagerung in 100 bar  $H_2$  mit Elektrolyten bei 80 °C durch die Polarisation unbeeinflusst blieben, wiesen beim Duplex 2205 die unpolarisierten Proben weitaus höhere Wasserstoffgehalte auf als die polarisierten. Zwar kam es durch die teilweise Auflösung des  $Mg$  auch zu einer Erhöhung des pH-Werts, diese dürfte jedoch keinen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme gehabt haben, da der Effekt dann auch bei Super 13Cr und Sanicro 28 bemerkbar gewesen wäre.

Abbildung 5.4 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Wasserstoffaufnahme von Duplex 2205 bei Auslagerung in  $H_2$  mit neutralem oder basischem Elektrolyten schematisch.



**Abbildung 5.4:** Vorgeslagener Mechanismus der Wasserstoffaufnahme von Duplex 2205 bei Auslagerung in Wasserstoffgas mit neutralem oder basischem Elektrolyten (schematisch)

Neben der Dissoziation von  $\text{H}_2$  nach der Tafel-Reaktion (2) dienen bei einem Werkstoff mit zwei unterschiedlich edlen Phasen auch die Volmer- (6) sowie die Heyrovsky-Reaktion (8) im neutralen bzw. basischen Medium als Quelle für Wasserstoffatome, die absorbiert werden können. Der hohe Wasserstoffpartialdruck lässt die Heyrovsky-Reaktion in die gezeigte Richtung laufen. Die freiwerdenden Elektronen ( $e^-$ ) fließen von der Anode zur Kathode, wo sie in der Volmer-Reaktion (Wasserelektrolyse) reagieren. Die dabei entstehenden Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) migrieren zur Anode. Welche Phase des Duplex 2205 die Anode und welche die Kathode bildet, hängt vom jeweiligen Potential ab. Aufgrund seines höheren  $\text{Ni}$ -Gehalts ist der Austenit wahrscheinlich edler als der Ferrit [248,249]. Damit dürfte er in diesem Fall die Kathode bilden.

#### 5.4.2 Einfluss von Elektrodengiften

Die beiden Elektrodengifte Arsenoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und Thioharnstoff ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) haben die Wasserstoffaufnahme von L718 bei Auslagerung in 100 bar  $\text{H}_2$  mit Elektrolyten bei 25 °C nicht gesteigert. Gründe dafür könnten die weitgehend fehlenden Korrosionsreaktionen des hochbeständigen Werkstoffs sein.

In den Tests bei 1 bar hat der Promotor  $\text{H}_2\text{S}$  bei den Werkstoffen, die in der „NACE Solution A“ angegriffen wurden, zu sehr hohen Wasserstoffgehalten und folglich – mit Ausnahme des L80 – zum Versagen der Proben durch Wasserstoffversprödung geführt.

## 5.5 Einfluss der Zeit

Die Diffusion des absorbierten Wasserstoffs in das Innere der Proben braucht Zeit. Beim martensitischen 42CrMo4 waren 14 Tage ausreichend, um die – in 100 bar trockenem  $H_2$  bei 80 °C erreichbare – Sättigung der Auslagerungsproben mit Wasserstoff zu erreichen. Beim ebenfalls martensitischen Super 13Cr konnte unter denselben Bedingungen kein signifikanter Unterschied im Wasserstoffgehalt nach 30- und 62-tägiger Beladung festgestellt werden.

Beim austenitischen Sanicro 28 wurde nach 62 Tagen ein gegenüber der 30-tägigen Auslagerung etwas erhöhter Wasserstoffgehalt gemessen. Da der Unterschied trotz der mehr als doppelt so langen Versuchsdauer nicht sehr groß war, kann davon ausgegangen werden, dass das Gleichgewicht nach 30 Tagen beinahe erreicht war. *Matsuo et al.* [43] berichten für Proben mit dem Durchmesser sowie der Höhe von 5 mm aus dem – ebenfalls austenitischen – 316L nach 192 h Auslagerung in 100 bar  $H_2$  bei 250 °C von einer gleichmäßigen Wasserstoffverteilung im Material. Die in der vorliegenden Arbeit großteils verwendete Beladungsdauer von 720 h war also ausreichend, um ein Gleichgewicht zu erreichen. Für das abweichende Verhalten des Duplex 2205 konnte keine Erklärung gefunden werden.

## 5.6 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Bei Super 13Cr, Duplex 2205 und A975 wurde unter den getesteten Bedingungen kein Einfluss des Polierens der Probenoberfläche auf die Wasserstoffaufnahme festgestellt. Sollte die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf die Wasserstoffabsorption haben, betrifft dieser eher deren Geschwindigkeit, nicht jedoch das Ausmaß.

Die Bildung einer Eisensulfid-Schicht ( $FeS$ ) im Laufe der  $H_2S$ -Tests hat die Abtragsrate und folglich die Wasserstoffaufnahme reduziert.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der Dekarbonisierung müssen unzählige Prozesse innerhalb der Industrie, der Energieerzeugung sowie des Transports auf den Betrieb mit Wasserstoff umgestellt werden. Eine der Herausforderungen dabei ist, dass dieses Element die mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen negativ beeinflusst und dadurch Bauteilschäden verursachen kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es herauszufinden, wie viel Wasserstoff von den niedriglegierten Stählen L80, 42CrMo4 und P110, den chemisch beständigen Stählen Super 13Cr, Duplex 2205, Sanicro 28 und A975, sowie der Nickelbasislegierung L718 – insbesondere unter Bedingungen mit erhöhtem Druck – aufgenommen wird und ob sich der dabei vorliegende Wasserstoffgehalt auf die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe auswirkt. Zu diesem Zweck wurde eine eigene Testmethode entwickelt und ein Prüfstand – die ‚Hydrogen Embrittlement Autoclave Testbench‘ (H.E.A.T.) – aufgebaut.

In speziellen Autoklaven aus höchst korrosionsbeständigem Material wurden – aus den untersuchten Werkstoffen gefertigte – Minizugproben ausgelagert, die konstant mit 90 % der Mindeststreckgrenze belastet waren. Zugleich wurde stets eine zusätzliche Probe desselben Werkstoffs mitausgelagert, deren Wasserstoffgehalt nach Ende des Tests gemessen wurde. Die Prüfbedingungen umfassten Wasserstoffpartialdrücke von bis zu 150 bar und Temperaturen von bis zu 180 °C.

Keine der CLT-Proben versagte unter den Bedingungen der Autoklaventests. Die Auslagerung in  $H_2$  hat zu einer messbaren Wasserstoffaufnahme der Auslagerungsproben geführt. Deren Ausmaß war zu einem großen Teil durch das Gefüge und die davon vorgegebene Festigkeit des jeweiligen Werkstoffs bestimmt. Weitere aus der Literatur bekannte Einflüsse – wie z.B. Prüfdruck und Temperatur – konnten bestätigt werden. Die Anwesenheit eines wässrigen Elektrolyten hat die Wasserstoffaufnahme in  $H_2$

erhöht. Der ferritisch-austenitische Duplex 2205 hat dieses Verhalten, gegenüber den anderen untersuchten Werkstoffen, mit Abstand am deutlichsten gezeigt. Für das beobachtete Phänomen wurde ein neuer Mechanismus der Wasserstoffaufnahme vorgeschlagen.

Proben derselben Geometrie wie in den Autoklaventests wurden auch in der  $H_2S$ -gesättigten ,NACE Solution A' ausgelagert. Bei L80, 42CrMo4, P110 und Super 13Cr wurden deutlich höhere Wasserstoffgehalte gemessen als nach der Beladung in  $H_2$ . Diese haben bei nahezu allen genannten Werkstoffen – bis auf den sauergasfesten L80 – innerhalb kurzer Zeit zum Versagen der CLT-Proben durch Wasserstoffversprödung geführt. Die chemisch beständigeren Legierungen Duplex 2205, Sanicro 28, A975 und L718 haben in der  $H_2S$ -gesättigten Lösung keine Wasserstoffaufnahme gezeigt. Eine der CLT-Proben aus Duplex 2205 versagte. Der Grund dafür war Lochkorrosion oder die selektive Auflösung einer Phase mit damit einhergehender, durch den Promotor  $H_2S$  gesteigerter Wasserstoffaufnahme und folgender Wasserstoffversprödung.

Nachdem keine der Proben aus L80 im  $H_2S$ -gesättigten Medium – trotz eines stark gesteigerten Wasserstoffgehalts – versagte und in den Autoklaventests weitaus geringere Wasserstoffgehalte gemessen wurden, ist dieser Werkstoff für den Einsatz in Wasserstoffgas mit einem Druck von bis zu 150 bar geeignet. Die gefundenen Grenzwasserstoffgehalte der untersuchten Stähle mit martensitischem Gefüge wurden mit jenen aus der Literatur verglichen und in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Zugfestigkeit dargestellt.

Anknüpfend an die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse sollten sich zukünftige Forschungsarbeiten auf die Steigerung von Wasserstoffpartialdruck sowie Prüftemperatur konzentrieren, um höhere Wasserstoffgehalte zu erzielen und Anwendungsgrenzen näher zu bestimmen. Auch die Beladung in einer Mischgasatmosphäre mit  $H_2$  und dem Promotor  $H_2S$  würde neue Erkenntnisse liefern.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus der Wasserstoffaufnahme des Duplex 2205 zu bestätigen, könnten Versuche an Duplexstählen mit variierenden Austenitgehalten hilfreich sein. Zudem würde die Anwendung von Permeationsversuchen sowie thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) Aussagen über das unterschiedliche Trapping- und Diffusions-Verhalten der beiden Phasen ermöglichen. Auch thermodynamische Berechnungen und Simulationen würden zum Verständnis des Phänomens beitragen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Vogt, M. Monai, G.J. Kramer, B.M. Weckhuysen, The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space, *Nature Catalysis* 2 (2019) 188–197. DOI: 10.1038/s41929-019-0244-4
- [2] P. Sabatier, J.-B. Senderens, Nouvelles synthèses du méthane, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 134 (1902) 514–516
- [3] M. Burkhardt, G. Busch, Methanation of hydrogen and carbon dioxide, *Applied Energy* 111 (2013) 74–79. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.080
- [4] E. Inkeri, T. Tynjälä, A. Laari, T. Hyppänen, Dynamic one-dimensional model for biological methanation in a stirred tank reactor, *Applied Energy* 209 (2018) 95–107. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.10.073
- [5] 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 (1875) 168–179. DOI: 10.1098/rspl.1874.0024
- [6] H. Gräfen, Wasserstoffinduzierte Schäden bei Raumtemperatur, in: E. Kunze (Ed.), *Korrosion und Korrosionsschutz*, Wiley-VCH, Berlin, 2001, 470–505
- [7] M.R. Louthan, Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst, *Journal of Failure Analysis and Prevention* 8 (2008) 289–307. DOI: 10.1007/s11668-008-9133-x
- [8] B. Craig, Hydrogen Damage, in: S.D. Cramer, B.S. Covino, Jr. (Eds.), *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, 10th ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 367–380
- [9] J.P. Hirth, H.H. Johnson, Hydrogen Problems in Energy Related Technology, *Corrosion* 32 (1976) 3–26. DOI: 10.5006/0010-9312-32.1.3
- [10] J. Venezuela, Q. Liu, M. Zhang, Q. Zhou, A. Atrens, A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels, *Corrosion Reviews* 34 (2016) 153–186. DOI: 10.1515/correv-2016-0006
- [11] R. Scharf, A. Muhr, G. Luckeneder, P. Larour, K. Mraczek, J. Rehl, F. Leomann, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, G. Mori, Hydrogen embrittlement of DP-1000 flat steel sheet: Influence of mechanical properties, specimen geometry, pre-damaging and electrolytically zinc galvanizing, *Materials and Corrosion* 67 (2016) 239–250. DOI: 10.1002/maco.201508434
- [12] M. Loidl, Entwicklung einer Prüfmethode zur Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle hinsichtlich des Risikos zur Wasserstoff induzierten Rissbildung, Dissertation, Stuttgart, 2014

- [13] N. Kheradmand, R. Johnsen, J.S. Olsen, A. Barnoush, Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 704–712. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.106
- [14] M.R. Louthan, G.R. Caskey, Hydrogen transport and embrittlement in structural metals, *International Journal of Hydrogen Energy* 1 (1976) 291–305. DOI: 10.1016/0360-3199(76)90024-0
- [15] I.-O. Shim, J.G. Byrne, A study of hydrogen embrittlement in 4340 steel I: Mechanical aspects, *Materials Science and Engineering A* 123 (1990) 169–180. DOI: 10.1016/0921-5093(90)90281-7
- [16] T.J. Carter, L.A. Cornish, Hydrogen in metals, *Engineering Failure Analysis* 8 (2001) 113–121. DOI: 10.1016/S1350-6307(99)00040-0
- [17] J. Villalobos, A. Del-Pozo, B. Campillo, J. Mayen, S. Serna, Microalloyed Steels through History until 2018: Review of Chemical Composition, Processing and Hydrogen Service, *Metals* 8 (2018) 351. DOI: 10.3390/met8050351
- [18] A. Turnbull, Hydrogen diffusion and trapping in metals, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 89–128. DOI: 10.1533/9780857095374.1.89
- [19] E. Protopopoff, P. Marcus, Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals, in: P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2012, 105–148
- [20] A.R. Kucernak, C. Zalitis, General Models for the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions: Theoretical Derivation and Experimental Results under Near Mass-Transport Free Conditions, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 10721–10745. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00011
- [21] M. Bhardwaj, R. Balasubramaniam, Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction following Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism and Volmer–Heyrovsky mechanism, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2178–2188. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.027
- [22] Fraser King, *Hydrogen Effects on Carbon Steel Used Fuel Containers: Report No. NWMO TR-2009-29*, Toronto, Canada, 2009
- [23] S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola, Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, *Reviews of Modern Physics* 64 (1992) 559–617. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.559
- [24] G.B. Rawls, T. Adams, N.L. Newhouse, Hydrogen production and containment, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 3–50. DOI: 10.1533/9780857093899.1.3
- [25] A. Sieverts, W. Krumbhaar, Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 43 (1910) 893–900. DOI: 10.1002/cber.191004301152
- [26] S. Pillot, L. Coudreuse, Hydrogen-induced disbonding and embrittlement of steels used in petrochemical refining, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 51–93. DOI: 10.1533/9780857093899.1.51
- [27] K.J.L. Iyer, E.G. Ramachandran, J. Ruge, Austenite stabilization in stainless steel by hydrogen, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 49 (1978) 461–462. DOI: 10.1002/srin.197804662
- [28] E.G. Ramachandran, C. Dasarathy, Stabilization of Austenite by Hydrogen, *Nature* 187 (1960) 684–685. DOI: 10.1038/187684a0
- [29] A. San-Martin, F.D. Manchester, The Fe-H (Iron-Hydrogen) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990) 173–184. DOI: 10.1007/BF02841704



- [30] C. San Marchi, B.P. Somerday, S.L. Robinson, Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 100–116. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.008
- [31] J.-G. Sezgin, C. Bosch, A. Montouchet, G. Perrin, K. Wolski, Modelling of hydrogen induced pressurization of internal cavities, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 15403–15414. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.106
- [32] Y. Wada, Y. Tanaka, T. Iwadate, T. Ohmi, T. Yokobori, Effect of Specimen Size on Hydrogen Embrittlement Cracking of 2.25Cr-1Mo Heavy Section Steel for Pressure Vessels, *Journal of the Japan Institute of Metals* 71 (2007) 772–780. DOI: 10.2320/jinstmet.71.772
- [33] API 5L 45th ed. (2015), Specification for Line Pipe, American Petroleum Institute, Washington, DC, USA, 2015
- [34] E.J. Song, S.-W. Baek, S.H. Nahm, U.B. Baek, Notched-tensile properties under high-pressure gaseous hydrogen: Comparison of pipeline steel X70 and austenitic stainless type 304L, 316L steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 8075–8082. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.069
- [35] J. Venezuela, C. Tapia-Bastidas, Q. Zhou, T. Depover, K. Verbeken, E. Gray, Q. Liu, Q. Liu, M. Zhang, A. Atrens, Determination of the equivalent hydrogen fugacity during electrochemical charging of 3.5NiCrMoV steel, *Corrosion Science* 132 (2018) 90–106. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.12.018
- [36] G. Álvarez, A. Zafra, F.J. Belzunce, C. Rodríguez, Hydrogen embrittlement analysis in a CrMoV steel by means of sent specimens, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 106 (2020) 102450. DOI: 10.1016/j.tafmec.2019.102450
- [37] L.B. Peral, A. Zafra, C. Rodríguez, J. Belzunce, Evaluation of strength and fracture toughness of ferritic high strength steels under hydrogen environments, *Procedia Structural Integrity* 5 (2017) 1275–1282. DOI: 10.1016/j.prostr.2017.07.105
- [38] A. Nagao, S. Takagi, N. Ishikawa, M. Kimura, Hydrogen Uptake in Steels Exposed to High-Pressure H<sub>2</sub> Gas, in: *Materials performance in hydrogen environments: Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference*, Grand Teton National Park, WY, USA, 11–14 September 2016, ASME Press, New York, NY, 2017, 462–469. DOI: 10.1115/1.861387\_ch52
- [39] API 5CT 9th ed., Specification for Casing and Tubing, American Petroleum Institute, Washington, DC, USA, 2011
- [40] Y. Mine, Z. Horita, Y. Murakami, Effect of high-pressure torsion on hydrogen trapping in Fe–0.01mass% C and type 310S austenitic stainless steel, *Acta Materialia* 58 (2010) 649–657. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.09.043
- [41] C. San Marchi, T. Michler, K.A. Nibur, B.P. Somerday, On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9736–9745. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.018
- [42] K. Takai, K. Murakami, N. Yabe, H. Suzuki, Y. Hagihara, Properties of Thermal Hydrogen Desorption and Substitution of High-Pressure Gas Charging by Electrolysis Charging for Inconel 625 and SUS 316L, *Journal of the Japan Institute of Metals* 72 (2008) 448–456. DOI: 10.2320/jinstmet.72.448
- [43] T. Matsuo, J. Yamabe, S. Matsuoka, Y. Murakami, Influence of hydrogen and prestrain on tensile properties of type 316L austenitic stainless steel, in: *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, Grand Teton National Park, WY, USA, 7–10 September 2008, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2009, 105–112
- [44] M. Koyama, K. Habib, T. Masumura, T. Tsuchiyama, H. Noguchi, Gaseous hydrogen embrittlement of a Ni-free austenitic stainless steel containing 1 mass% nitrogen: Effects of nitrogen-enhanced dislocation planarity, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 10209–10218. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.014
- [45] D.M. Symons, A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750, *Engineering Fracture Mechanics* 68 (2001) 751–771. DOI: 10.1016/S0013-7944(00)00123-5

- [46] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998, 316
- [47] A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2010. DOI: 10.1002/9780470974001.f204033
- [48] M.W. Breiter, Reaction mechanisms of the H<sub>2</sub> oxidation/evolution reaction, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2010. DOI: 10.1002/9780470974001.f204027
- [49] A. Turnbull, Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 16961–16970. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.147
- [50] Y.M. Hao, H. Nakajima, A. Inada, K. Sasaki, K. Ito, Overpotentials and reaction mechanism in electrochemical hydrogen pumps, *Electrochimica Acta* 301 (2019) 274–283. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.108
- [51] R.F. Blundy, L.L. Shreir, The effect of pressure on the permeation of hydrogen through steel, *Corrosion Science* 17 (1977) 509–527. DOI: 10.1016/0010-938X(77)90005-1
- [52] R.L. Martin, Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Production, in: S.D. Cramer, B.S. Covino, Jr. (Eds.), *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, 10th ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 878–886
- [53] L.C. Lozada, Corrosion performance of L80, L80Cr1% and L80Cr3% steel grades in simulant solution with carbon dioxide and scaling, Master's thesis, Manchester, UK, 2015
- [54] A. Dugstad, Fundamental Aspects of CO<sub>2</sub> Metal Loss Corrosion. Part I: Mechanism, in: *Corrosion 2006*, San Diego, CA, USA, 12–16 March 2006, NACE International, Houston, TX, USA, 2006
- [55] A. Atrens, Q. Liu, C. Tapia-Bastidas, E. Gray, B. Irwanto, J. Venezuela, Q. Liu, Influence of Hydrogen on Steel Components for Clean Energy, *Corrosion and Materials Degradation* 1 (2018) 3–26. DOI: 10.3390/cmd1010002
- [56] K. Farrell, Cathodic Hydrogen Absorption and Severe Embrittlement in a High Strength Steel, *Corrosion* 26 (1970) 105–110. DOI: 10.5006/0010-9312-26.3.105
- [57] A.J. Griffiths, A. Turnbull, Hydrogen Uptake and Cracking in 22% Cr Duplex Stainless Steel Under Galvanic Coupling Conditions, *Corrosion* 53 (1997) 700–704. DOI: 10.5006/1.3290303
- [58] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, 370
- [59] A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Hydrogen Electrode Reaction and Hydrogen Embrittlement of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Solutions, *Corrosion* 32 (1976) 321–331. DOI: 10.5006/0010-9312-32.8.321
- [60] T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Śmiałowska, M. Śmiałowski, Effect of Promoters on the Permeation of electrolytic hydrogen through steel, *Materials and Corrosion* 27 (1976) 625–630. DOI: 10.1002/maco.19760270904
- [61] T. Zakroczymski, Effect of promoter concentration on hydrogen permeation rate through steel membranes, in: R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Śmiałowski (Eds.), *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, 1985, 215–250
- [62] Z. Liu, X. Gao, L. Du, J. Li, X. Zhou, X. Wang, Y. Wang, C. Liu, G. Xu, R.D.K. Misra, Hydrogen assisted cracking and CO<sub>2</sub> corrosion behaviors of low-alloy steel with high strength used for armor layer of flexible pipe, *Applied Surface Science* 440 (2018) 974–991. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.223
- [63] A.E. Lewis, Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy* 104 (2010) 222–234. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.06.010
- [64] T. Boellinghaus, H. Hoffmeister, J. Klemme, H. Alzer, Hydrogen Permeation in a Low Carbon Martenitic Stainless Steel Exposed to H<sub>2</sub>S Containing Brines at Free Corrosion, in: *Corrosion 99*, San Antonio, TX, USA, 25–30 April 1999, NACE International, Houston, TX, USA, 1999

- [65] R.N. Iyer, I. Takeuchi, M. Zamanzadeh, H.W. Pickering, Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry into Iron—A Mechanistic Study, *Corrosion* 46 (1990) 460–468. DOI: 10.5006/1.3585133
- [66] M.C. Folena, J.A.d.C. Ponciano, Assessment of hydrogen embrittlement severity of an API 5L X80 steel in H<sub>2</sub>S environments by integrated methodologies, *Engineering Failure Analysis* 111 (2020) 104380. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104380
- [67] F. Huang, P. Cheng, X.Y. Zhao, J. Liu, Q. Hu, Y.F. Cheng, Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H<sub>2</sub>S environments, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 4561–4570. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.130
- [68] S.W. Borenstein, *Microbiologically influenced corrosion handbook*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1994, 22–23,203
- [69] R. Jia, T. Unsal, D. Xu, Y. Lekbach, T. Gu, Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review, *International Biodeterioration & Biodegradation* 137 (2019) 42–58. DOI: 10.1016/j.ibiod.2018.11.007
- [70] S. Kato, Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion, *Microbial Biotechnology* 9 (2016) 141–148. DOI: 10.1111/1751-7915.12340
- [71] J.M. Odom, R. Singleton Jr., Introduction, in: J.M. Odom, R. Singleton, Jr., J.R. Postgate (Eds.), *The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*, Springer, New York, 1993, XIX-XXI
- [72] R. Singleton Jr., The Sulfate-Reducing Bacteria: An Overview, in: J.M. Odom, R. Singleton, Jr., J.R. Postgate (Eds.), *The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*, Springer, New York, 1993, 1–20
- [73] F. Sarioğlu, R. Javaherdashti, N. Aksöz, Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 73 (1997) 127–131. DOI: 10.1016/S0308-0161(97)00022-7
- [74] W. Reineke, M. Schlömann, *Umweltmikrobiologie*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2020, 487-488
- [75] R. Jia, D. Wang, P. Jin, T. Unsal, D. Yang, J. Yang, D. Xu, T. Gu, Effects of ferrous ion concentration on microbiologically influenced corrosion of carbon steel by sulfate reducing bacterium *Desulfovibrio vulgaris*, *Corrosion Science* 153 (2019) 127–137. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.03.038
- [76] W.A. Hamilton, Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: a unifying electron transfer hypothesis, *Biofouling* 19 (2003) 65–76. DOI: 10.1080/0892701021000041078
- [77] D. Blackwood, An Electrochemist Perspective of Microbiologically Influenced Corrosion, *Corrosion and Materials Degradation* 1 (2018) 59–76. DOI: 10.3390/cmd1010005
- [78] H.A. Videla, An overview of mechanisms by which sulphate-reducing bacteria influence corrosion of steel in marine environments, *Biofouling* 15 (2000) 37–47. DOI: 10.1080/08927010009386296
- [79] R.G.J. Edyvean, J. Benson, C.J. Thomas, I.B. Beech, H.A. Videla, Biological Influences On Hydrogen Effects In Steel In Seawater, in: *Corrosion 97*, New Orleans, LA, USA, 9–14 March 1997, NACE International, Houston, TX, USA, 1997
- [80] W.A. Hamilton, Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion, *Annual Review of Microbiology* 39 (1985) 195–217. DOI: 10.1146/annurev.mi.39.100185.001211
- [81] J.A. Hardy, Utilisation of Cathodic Hydrogen by Sulphate-Reducing Bacteria, *British Corrosion Journal* 18 (1983) 190–193. DOI: 10.1179/000705983798273642
- [82] R. Javaherdashti, R.K. Singh Raman, C. Panter, E.V. Pereloma, Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation* 58 (2006) 27–35. DOI: 10.1016/j.ibiod.2006.04.004
- [83] D. Wang, F. Xie, M. Wu, D. Sun, X. Li, J. Ju, The effect of sulfate-reducing bacteria on hydrogen permeation of X80 steel under cathodic protection potential, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 27206–27213. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.071

- [84] M.J. Robinson, P.J. Kilgallon, Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected High-Strength, Low-Alloy Steels Exposed to Sulfate-Reducing Bacteria, *Corrosion* 50 (1994) 626–635. DOI: 10.5006/1.3293536
- [85] J. Łabanowski, T. Rzychoń, W. Simka, J. Michalska, Sulfate-reducing bacteria-assisted hydrogen-induced stress cracking of 2205 duplex stainless steels, *Materials and Corrosion* 70 (2019) 1667–1681. DOI: 10.1002/maco.201910802
- [86] J.G. Guezenec, Cathodic protection and microbially induced corrosion, *International Biodeterioration & Biodegradation* 34 (1994) 275–288. DOI: 10.1016/0964-8305(94)90088-4
- [87] M. de Romero, Z. Duque, L. Rodríguez, O. de Rincón, O. Pérez, I. Araujo, A Study of Microbiologically Induced Corrosion by Sulfate-Reducing Bacteria on Carbon Steel Using Hydrogen Permeation, *Corrosion* 61 (2005) 68–75. DOI: 10.5006/1.3278162
- [88] H.A. Videla, L.K. Herrera, Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, *International Microbiology* 8 (2005) 169–180
- [89] G. Chen, C.R. Clayton, The Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivity of Type 317L Austenitic Stainless Steel, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998) 1914–1922. DOI: 10.1149/1.1838576
- [90] P.J. Antony, S. Chongdar, P. Kumar, R. Raman, Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3985–3994. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.11.016
- [91] T.T. Fida, C. Chen, G. Okpala, G. Voordouw, Implications of Limited Thermophilicity of Nitrite Reduction for Control of Sulfide Production in Oil Reservoirs, *Applied and Environmental Microbiology* 82 (2016) 4190–4199. DOI: 10.1128/AEM.00599-16
- [92] L.M. Gieg, T.R. Jack, J.M. Foght, Biological souring and mitigation in oil reservoirs, *Applied Microbiology and Biotechnology* 92 (2011) 263–282. DOI: 10.1007/s00253-011-3542-6
- [93] D. Xu, Y. Li, F. Song, T. Gu, Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*, *Corrosion Science* 77 (2013) 385–390. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.044
- [94] R. Jia, D. Yang, D. Xu, T. Gu, Anaerobic Corrosion of 304 Stainless Steel Caused by the *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm, *Frontiers in Microbiology* 8 (2017) 2335. DOI: 10.3389/fmicb.2017.02335
- [95] K.M. Al-Nabulsi, F.M. Al-Abbas, T.Y. Rizk, A.E.M. Salameh, Microbiologically assisted stress corrosion cracking in the presence of nitrate reducing bacteria, *Engineering Failure Analysis* 58 (2015) 165–172. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2015.08.003
- [96] D. Xu, Y. Li, T. Gu, Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria, *Bioelectrochemistry* 110 (2016) 52–58. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2016.03.003
- [97] J.M. Vroom, K.J. de Grauw, H.C. Gerritsen, D.J. Bradshaw, P.D. Marsh, G.K. Watson, J.J. Birmingham, C. Allison, Depth penetration and detection of pH gradients in biofilms by two-photon excitation microscopy, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1999) 3502–3511. DOI: 10.1128/AEM.65.8.3502-3511.1999
- [98] T. Gu, Theoretical Modeling of the Possibility of Acid Producing Bacteria Causing Fast Pitting Biocorrosion, *Journal of Microbial & Biochemical Technology* 6 (2014) 68–74. DOI: 10.4172/1948-5948.1000124
- [99] Y. Dong, B. Jiang, D. Xu, C. Jiang, Q. Li, T. Gu, Severe microbiologically influenced corrosion of S32654 super austenitic stainless steel by acid producing bacterium *Acidithiobacillus caldus* SM-1, *Bioelectrochemistry* (Amsterdam, Netherlands) 123 (2018) 34–44. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2018.04.014
- [100] J.W. Sowards, C.H.D. Williamson, T.S. Weeks, J.D. McColskey, J.R. Spear, The effect of *Acetobacter* sp. and a sulfate-reducing bacterial consortium from ethanol fuel environments on fatigue crack propagation in pipeline and storage tank steels, *Corrosion Science* 79 (2014) 128–138. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.10.036
- [101] D. Starosvetsky, R. Armon, J. Yahalom, J. Starosvetsky, Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation* 47 (2001) 79–87. DOI: 10.1016/S0964-8305(99)00081-5

- [102] H. Wang, L.-K. Ju, H. Castaneda, G. Cheng, B.-m. Zhang Newby, Corrosion of carbon steel C1010 in the presence of iron oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Corrosion Science* 89 (2014) 250–257. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.09.005
- [103] H. Liu, C. Fu, T. Gu, G. Zhang, Y. Lv, H. Wang, H. Liu, Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water, *Corrosion Science* 100 (2015) 484–495. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.08.023
- [104] N. Miyata, Y. Tani, K. Maruo, H. Tsuno, M. Sakata, K. Iwahori, Manganese(IV) Oxide Production by *Acremonium* sp. Strain KR21-2 and Extracellular Mn(II) Oxidase Activity, *Applied and Environmental Microbiology* 72 (2006) 6467–6473. DOI: 10.1128/AEM.00417-06
- [105] P. Linhardt, Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms, *Materials and Corrosion* 61 (2010) 1034–1039. DOI: 10.1002/maco.201005769
- [106] R. Boopathy, L. Daniels, Effect of pH on Anaerobic Mild Steel Corrosion by Methanogenic Bacteria, *Applied and Environmental Microbiology* 57 (1991) 2104–2108. DOI: 10.1128/aem.57.7.2104-2108.1991
- [107] L. Daniels, N. Belay, B.S. Rajagopal, P.J. Weimer, Bacterial Methanogenesis and Growth from CO<sub>2</sub> with Elemental Iron as the Sole Source of Electrons, *Science* 237 (1987) 509–511. DOI: 10.1126/science.237.4814.509
- [108] H.T. Dinh, J. Kuever, M. Mussmann, A.W. Hassel, M. Stratmann, F. Widdel, Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms, *Nature* 427 (2004) 829–832. DOI: 10.1038/nature02321
- [109] Y. Kryachko, S.M. Hemmingsen, The Role of Localized Acidity Generation in Microbially Influenced Corrosion, *Current Microbiology* 74 (2017) 870–876. DOI: 10.1007/s00284-017-1254-6
- [110] C.C. Okoro, O. Samuel, J. Lin, The effects of Tetrakis-hydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS), nitrite and sodium chloride on methanogenesis and corrosion rates by methanogen populations of corroded pipelines, *Corrosion Science* 112 (2016) 507–516. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.08.018
- [111] J.L. Tan, P.C. Goh, D.J. Blackwood, Influence of H<sub>2</sub>S-producing chemical species in culture medium and energy source starvation on carbon steel corrosion caused by methanogens, *Corrosion Science* 119 (2017) 102–111. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.02.014
- [112] E. Henry, T. Ford, R. Mitchell, Hydrogen Production in Anaerobic Biofilms, in: J.-P. Bélaïch, M. Bruschi, J.-L. Garcia (Eds.), *Microbiology and Biochemistry of Strict Anaerobes Involved in Interspecies Hydrogen Transfer*, 1st ed., Plenum Press, New York, 1990, 391–393. DOI: 10.1007/978-1-4613-0613-9\_42
- [113] J. Mand, H.S. Park, T.R. Jack, G. Voordouw, The role of acetogens in microbially influenced corrosion of steel, *Frontiers in Microbiology* 5 (2014) 268. DOI: 10.3389/fmicb.2014.00268
- [114] S. Kato, I. Yumoto, Y. Kamagata, Isolation of acetogenic bacteria that induce biocorrosion by utilizing metallic iron as the sole electron donor, *Applied and Environmental Microbiology* 81 (2015) 67–73. DOI: 10.1128/AEM.02767-14
- [115] X. Liu, Y. Huang, J. Li, D. Yang, Y. Xu, H.-J. Kunte, Effect of microbial hydrogen consumption on the hydrogen permeation behaviour of AISI 4135 steel under cathodic protection, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 4054–4064. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.058
- [116] B. Little, R. Staehle, R. Davis, Fungal influenced corrosion of post-tensioned cables, *International Biodeterioration & Biodegradation* 47 (2001) 71–77. DOI: 10.1016/S0964-8305(01)00039-7
- [117] K.M. Usher, A.H. Kaksonen, I. Cole, D. Marney, Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes, *International Biodeterioration & Biodegradation* 93 (2014) 84–106. DOI: 10.1016/j.ibiod.2014.05.007
- [118] K.O. Stetter, R. Huber, E. Blöchl, M. Kurr, R.D. Eden, M. Fielder, H. Cash, I. Vance, Hyperthermophilic archaea are thriving in deep North Sea and Alaskan oil reservoirs, *Nature* 365 (1993) 743–745. DOI: 10.1038/365743a0
- [119] K.A. Nibur, B.P. Somerday, Fracture and fatigue test methods in hydrogen gas, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The*

- problem, its characterisation and effects on particular alloy classes, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 195–236. DOI: 10.1533/9780857093899.2.195
- [120] T. Michler, I.E. Boitsov, I.L. Malkov, A.A. Yukhimchuk, J. Naumann, Assessing the effect of low oxygen concentrations in gaseous hydrogen embrittlement of DIN 1.4301 and 1.1200 steels at high gas pressures, *Corrosion Science* 65 (2012) 169–177. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.015
- [121] H. Barthélémy, Effects of pressure and purity on the hydrogen embrittlement of steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2750–2758. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.029
- [122] C.W. San Marchi, B.P. Somerday, Sandia Report SAND2012-732: Technical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials, Livermore, CA, USA, 2012. DOI: 10.2172/1055634
- [123] J.H. Holbrook, H.J. Cialone, E.W. Collings, E.J. Drauglis, P.M. Scott, M.E. Mayfield, Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 129–153. DOI: 10.1533/9780857095374.1.129
- [124] E. Akiyama, K. Matsukado, M. Wang, K. Tsuzaki, Evaluation of hydrogen entry into high strength steel under atmospheric corrosion, *Corrosion Science* 52 (2010) 2758–2765. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.11.046
- [125] X.L. Xiong, X. Tao, Q.J. Zhou, J.X. Li, A.A. Volinsky, Y.J. Su, Hydrostatic pressure effects on hydrogen permeation in A514 steel during galvanostatic hydrogen charging, *Corrosion Science* 112 (2016) 86–93. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.07.001
- [126] X.L. Xiong, H.X. Ma, X. Tao, J.X. Li, Y.J. Su, Q.J. Zhou, A.A. Volinsky, Hydrostatic pressure effects on the kinetic parameters of hydrogen evolution and permeation in Armco iron, *Electrochimica Acta* 255 (2017) 230–238. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.09.181
- [127] X.L. Xiong, Q.J. Zhou, J.X. Li, A.A. Volinsky, Y.J. Su, Cathodic over-potential and hydrogen partial pressure coupling in hydrogen evolution reaction of marine steel under hydrostatic pressure, *Electrochimica Acta* 247 (2017) 1019–1029. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.063
- [128] A. Mikkelsen, S. Wästberg, R. Johnsen, B. Nyhus, T. Rogne, Influence of ambient pressure on Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) of Duplex Stainless Steels under Cathodic Protection, in: *Corrosion 2006*, San Diego, CA, USA, 12–16 March 2006, NACE International, Houston, TX, USA, 2006
- [129] R. Scharf, A. Muhr, K.-H. Stellnberger, J. Faderl, C. Holzer, G. Mori, Hydrogen embrittlement of high strength steel under in situ corrosive charging conditions and tensile load, *Materials and Corrosion* 68 (2017) 95–104. DOI: 10.1002/maco.201508655
- [130] G. Park, K.Y. Kim, H.G. Jung, S.U. Koh, Effect of Constant Load On Hydrogen Diffusion And Trapping of API X65 Grade Line Pipe Steel, *International Journal of Offshore and Polar Engineering* 21 (2011) 70–74
- [131] T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima, T. Hirade, Enhanced Lattice Defect Formation Associated with Hydrogen and Hydrogen Embrittlement under Elastic Stress of a Tempered Martensitic Steel, *ISIJ International* 52 (2012) 198–207. DOI: 10.2355/isijinternational.52.198
- [132] E. van den Eeckhout, I. de Baere, T. Depover, K. Verbeken, The effect of a constant tensile load on the hydrogen diffusivity in dual phase steel by electrochemical permeation experiments, *Materials Science and Engineering A* 773 (2020) 138872. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138872
- [133] 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. DOI: 10.1080/02670836.2017.1299276
- [134] G.M. Pressouyre, A classification of hydrogen traps in steel, *Metallurgical Transactions A* 10 (1979) 1571–1573. DOI: 10.1007/BF02812023
- [135] G.M. Pressouyre, Trap theory of Hydrogen embrittlement, *Acta Metallurgica* 28 (1980) 895–911. DOI: 10.1016/0001-6160(80)90106-6

- [136] A.H.M. Krom, A. Bakker, Hydrogen trapping models in steel, *Metallurgical and Materials Transactions B* 31 (2000) 1475–1482. DOI: 10.1007/s11663-000-0032-0
- [137] R.A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, *Acta Metallurgica* 18 (1970) 147–157. DOI: 10.1016/0001-6160(70)90078-7
- [138] K.G. Solheim, J.K. Solberg, J. Walmsley, F. Rosenqvist, T.H. Bjørnå, The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel, *Engineering Failure Analysis* 34 (2013) 140–149. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2013.07.025
- [139] J.C. Villalobos, A. Del-Pozo, J. Mayen, S. Serna, B. Campillo, Hydrogen embrittlement susceptibility on X-120 microalloyed steel as function of tempering temperature, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 9137–9148. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.094
- [140] H.K.D.H. Bhadeshia, Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels, *ISIJ International* 56 (2016) 24–36. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430
- [141] A. Turnbull, R.B. Hutchings, Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy, *Materials Science and Engineering A* 177 (1994) 161–171. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90488-X
- [142] V. Olden, A. Saai, L. Jemblie, R. Johnsen, FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 1156–1163. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.101
- [143] E. Tohme, V. Barnier, F. Christien, C. Bosch, K. Wolski, M. Zamanzade, SKPFM study of hydrogen in a two phase material. Experiments and modelling, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 18597–18605. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.177
- [144] L.S. Darken, Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition, *Transactions on AIME* 180 (1949) 430–438
- [145] S. Lynch, Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms, *Corrosion Reviews* 30 (2012) 105–123. DOI: 10.1515/correv-2012-0502
- [146] L.B. Pfeil, The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron, *Proceedings of the Royal Society of London A* 112 (1926) 182–195. DOI: 10.1098/rspa.1926.0103
- [147] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Transactions of American Society for Metals* 52 (1960) 54–80. DOI: 10.1007/s13632-016-0319-4
- [148] R.A. Oriani, A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 76 (1972) 848–857. DOI: 10.1002/bbpc.19720760864
- [149] Y. Liang, P. Sofronis, Toward a phenomenological description of hydrogen-induced decohesion at particle/matrix interfaces, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003) 1509–1531. DOI: 10.1016/S0022-5096(03)00052-8
- [150] S.P. Lynch, Metallographic and fractographic techniques for characterising and understanding hydrogen-assisted cracking of metals, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 274–346. DOI: 10.1533/9780857093899.2.274
- [151] I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, K.E. Nygren, Hydrogen Embrittlement Understood, *Metallurgical and Materials Transactions A* 46 (2015) 2323–2341. DOI: 10.1007/s11661-015-2836-1
- [152] M. Wada, N. Akaiwa, T. Mori, Field evaporation of iron in neon and in hydrogen and its rate-controlling processes, *Philosophical Magazine A* 55 (1987) 389–403. DOI: 10.1080/01418618708209876
- [153] R.P. Gangloff, Hydrogen-assisted Cracking, in: I. Milne, R.O. Ritchie, B.L. Karihaloo (Eds.), *Comprehensive Structural Integrity: Volume 6: Environmentally Assisted Fatigue*, 1st ed., Elsevier/Pergamon, Amsterdam, Boston, 2003, 31–101. DOI: 10.1016/B0-08-043749-4/06134-6
- [154] C.D. Beachem, A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen “Embrittlement”), *Metallurgical and Materials Transactions B* 3 (1972) 441–455. DOI: 10.1007/BF02642048

- [155] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering A* 176 (1994) 191–202. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90975-X
- [156] H.K. Birnbaum, I.M. Robertson, P. Sofronis, Hydrogen Effects on Plasticity, in: J. Lépinoux, D. Mazière, V. Pontikis, G. Saada (Eds.), *Multiscale Phenomena in Plasticity: From Experiments to Phenomenology, Modelling and Materials Engineering*, Springer, Dordrecht, 2000, 367–381. DOI: 10.1007/978-94-011-4048-5\_29
- [157] H.K. Birnbaum, I.M. Robertson, P. Sofronis, D. Teter, Mechanisms of Hydrogen Related Fracture - A Review, in: *Corrosion-Deformation Interactions CDI'96: Second International Conference on Corrosion-Deformation Interactions in conjunction with EUROCORR '96, Nice, France, 1996*, The Institute of Materials, London, UK, 1997, 172–195
- [158] I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics, *Engineering Fracture Mechanics* 68 (2001) 671–692. DOI: 10.1016/S0013-7944(01)00011-X
- [159] Y. Yagodzinsky, T. Saukkonen, H. Hänninen, F. Tuomisto, S. Barannikova, L. Zuev, Effect of Hydrogen on Plastic Strain Localization in Single Crystals of Nickel and Austenitic Stainless Steel, in: *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, Grand Teton National Park, WY, USA, 7–10 September 2008*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2009, 97–104
- [160] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, Numerical simulations of hydrogen–dislocation interactions in fcc stainless steels, *Acta Materialia* 50 (2002) 1523–1538. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00009-5
- [161] D.P. Abraham, C.J. Altstetter, Hydrogen-Enhanced Localization of Plasticity in an Austenitic Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 2859–2871. DOI: 10.1007/BF02669644
- [162] N.R. Moody, F.A. Greulich, Hydrogen-induced slip band fracture in an Fe-Ni-Co superalloy, *Scripta Metallurgica* 19 (1985) 1107–1111. DOI: 10.1016/0036-9748(85)90018-3
- [163] T. Michler, C. San Marchi, J. Naumann, S. Weber, M. Martin, Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 16231–16246. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.071
- [164] J. Song, W.A. Curtin, Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using  $\alpha$ -Fe as a model system, *Acta Materialia* 68 (2014) 61–69. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.01.008
- [165] J.A. Clum, The role of hydrogen in dislocation generation in iron alloys, *Scripta Metallurgica* 9 (1975) 51–58. DOI: 10.1016/0036-9748(75)90145-3
- [166] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 2639–2661. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90113-7
- [167] S.P. Lynch, Metallographic Contributions to Understanding Mechanisms of Environmentally Assisted Cracking, *Metallography* 23 (1989) 147–171. DOI: 10.1016/0026-0800(89)90016-5
- [168] S.P. Lynch, Progress Towards Understanding Mechanisms Of Hydrogen Embrittlement And Stress Corrosion Cracking, in: *Corrosion 2007, Nashville, TN, USA, 11–15 March 2007*, NACE International, Houston, TX, USA, 2007
- [169] S.P. Lynch, Comments on “A unified model of environment-assisted cracking”, *Scripta Materialia* 61 (2009) 331–334. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.02.031
- [170] S.P. Lynch, Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work, *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013) 1209–1229. DOI: 10.1007/s11661-012-1359-2
- [171] S. Lynch, Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: addressing common misunderstandings, *Corrosion Reviews* 37 (2019) 377–395. DOI: 10.1515/corrrev-2019-0017
- [172] S.P. Lynch, Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms, in: T. Shoji, V.S. Raja (Eds.), *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, Woodhead Publishing, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, 90–130. DOI: 10.1533/9780857093769.1.90



- [173] J.A. Fenske, I.M. Robertson, R. Ayer, M. Hukle, D. Lillig, B. Newbury, Microstructure and Hydrogen-Induced Failure Mechanisms in Fe and Ni Alloy Weldments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012) 3011–3022. DOI: 10.1007/s11661-012-1129-1
- [174] S. Wang, M.L. Martin, P. Sofronis, S. Ohnuki, N. Hashimoto, I.M. Robertson, Hydrogen-induced intergranular failure of iron, *Acta Materialia* 69 (2014) 275–282. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.01.060
- [175] J. Song, W.A. Curtin, Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron, *Nature Materials* 12 (2013) 145–151. DOI: 10.1038/nmat3479
- [176] H. Vehoff, W. Rothe, Gaseous hydrogen embrittlement in FeSi- and Ni-single crystals, *Acta Metallurgica* 31 (1983) 1781–1793. DOI: 10.1016/0001-6160(83)90125-6
- [177] H. Vehoff, Hydrogen related material problems, in: H. Wipf (Ed.), *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1997, 215–278. DOI: 10.1007/BFb0103404
- [178] W. Gerberich, Modeling hydrogen induced damage mechanisms in metals, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 209–246. DOI: 10.1533/9780857095374.2.209
- [179] M. Nagumo, *Fundamentals of hydrogen embrittlement*, Springer, Singapore, 2016, 167-196
- [180] E. Snape, Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Steel, *Corrosion* 24 (1968) 261–282. DOI: 10.5006/0010-9312-24.9.261
- [181] R.L.S. Thomas, J.R. Scully, R.P. Gangloff, Internal hydrogen embrittlement of ultrahigh-strength AERMET 100 steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003) 327–344. DOI: 10.1007/s11661-003-0334-3
- [182] G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein, A quantitative analysis of hydrogen trapping, *Metallurgical Transactions A* 9 (1978) 1571–1580. DOI: 10.1007/BF02661939
- [183] H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Metallurgical Factors Controlling SSC Resistance of High-Strength, Low-Alloy Steels, *Corrosion* 45 (1989) 519–527. DOI: 10.5006/1.3582053
- [184] R.A. Carneiro, R.C. Ratnapuli, V. de Freitas Cunha Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, *Materials Science and Engineering A* 357 (2003) 104–110. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00217-X
- [185] F. Nakasato, F. Terasaki, Delayed Fracture Characteristics of Tempered Bainitic (BIII-type) and Tempered Martensitic Steels, *Tetsu-to-Hagane* 61 (1975) 856–868. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.61.6\_856
- [186] J.S. Kim, Y.H. Lee, D.L. Lee, K.-T. Park, C.S. Lee, Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels, *Materials Science and Engineering A* 505 (2009) 105–110. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.040
- [187] T. Hara, H. Asahi, Y. Terada, T. Shigenobu, H. Ogawa, The Condition of HIC Occurrence of X65 Linepipe in Wet H<sub>2</sub>S Environments, in: *Corrosion 99*, San Antonio, TX, USA, 25–30 April 1999, NACE International, Houston, TX, USA, 1999
- [188] D. Pérez Escobar, T. Depover, E. Wallaert, L. Duprez, M. Verhaege, K. Verbeken, Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe–C alloys, *Corrosion Science* 65 (2012) 199–208. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.017
- [189] O. Todoshchenko, Y. Yagodzinskyy, H. Hänninen, Hydrogen Uptake and Embrittlement Susceptibility of Ferrite-Pearlite Pipeline Steels, in: *Materials performance in hydrogen environments: Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference*, Grand Teton National Park, WY, USA, 11–14 September 2016, ASME Press, New York, NY, 2017, 487–494. DOI: 10.1115/1.861387\_ch55
- [190] A.J. Breen, L.T. Stephenson, B. Sun, Y. Li, O. Kasian, D. Raabe, M. Herbig, B. Gault, Solute hydrogen and deuterium observed at the near atomic scale in high-strength steel, *Acta Materialia* 188 (2020) 108–120. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.02.004

- [191] R.W. Revie, V.S. Sastri, G.R. Hoey, R.R. Ramsingh, D.K. Mak, M.T. Shehata, Hydrogen-Induced Cracking of Linepipe Steels Part 1—Threshold Hydrogen Concentration and pH, *Corrosion* 49 (1993) 17–23. DOI: 10.5006/1.3316028
- [192] B. Meng, C. Gu, L. Zhang, C. Zhou, X. Li, Y. Zhao, J. Zheng, X. Chen, Y. Han, Hydrogen effects on X80 pipeline steel in high-pressure natural gas/hydrogen mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 7404–7412. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.145
- [193] L. Chen, X. Xiong, X. Tao, Y. Su, L. Qiao, Effect of dislocation cell walls on hydrogen adsorption, hydrogen trapping and hydrogen embrittlement resistance, *Corrosion Science* 166 (2020) 108428. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108428
- [194] T. Michler, J. Naumann, M. Hock, K. Berreth, M.P. Balogh, E. Sattler, Microstructural properties controlling hydrogen environment embrittlement of cold worked 316 type austenitic stainless steels, *Materials Science and Engineering A* 628 (2015) 252–261. DOI: 10.1016/j.msea.2015.01.054
- [195] Y. Mine, C. Narazaki, K. Murakami, S. Matsuoka, Y. Murakami, Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1097–1107. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.018
- [196] B. Ozdirik, T. Suter, U. Hans, T. Depover, K. Verbeken, P. Schmutz, L.P.H. Jeurgens, H. Terryn, I. de Graeve, Study of the hydrogen uptake in deformed steel using the microcapillary cell technique, *Corrosion Science* 155 (2019) 55–66. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.029
- [197] H. Fuchigami, H. Minami, M. Nagumo, Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen-related failure, *Philosophical Magazine Letters* 86 (2006) 21–29. DOI: 10.1080/09500830500482316
- [198] K. Takasawa, R. Ikeda, N. Ishikawa, R. Ishigaki, Effects of grain size and dislocation density on the susceptibility to high-pressure hydrogen environment embrittlement of high-strength low-alloy steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 2669–2675. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.099
- [199] T. Tabata, H.K. Birnbaum, Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron, *Scripta Metallurgica* 17 (1983) 947–950. DOI: 10.1016/0036-9748(83)90268-5
- [200] J.K. Tien, R.J. Richards, O. Buck, H.L. Marcus, Model of dislocation sweep-in of hydrogen during fatigue crack growth, *Scripta Metallurgica* 9 (1975) 1097–1101. DOI: 10.1016/0036-9748(75)90287-2
- [201] I.M. Robertson, M.L. Martin, J.A. Fenske, Influence of hydrogen on the behavior of dislocations, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 166–206. DOI: 10.1533/9780857095374.1.166
- [202] C. Park, N. Kang, S. Liu, Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W Grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing, *Corrosion Science* 128 (2017) 33–41. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.08.032
- [203] M. Alnajjar, F. Christien, C. Bosch, K. Wolski, A comparative study of microstructure and hydrogen embrittlement of selective laser melted and wrought 17–4 PH stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 785 (2020) 139363. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139363
- [204] E. Ohaeri, J. Omale, K.M. Rahman, J. Szpunar, Effect of post-processing annealing treatments on microstructure development and hydrogen embrittlement in API 5L X70 pipeline steel, *Materials Characterization* 161 (2020) 110124. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110124
- [205] T. Michler, J. Naumann, Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 821–832. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.092
- [206] W.M. Garrison, N.R. Moody, Hydrogen embrittlement of high strength steels, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 421–492. DOI: 10.1533/9780857093899.3.421

- [207] S. Bechtle, M. Kumar, B.P. Somerday, M.E. Launey, R.O. Ritchie, Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials, *Acta Materialia* 57 (2009) 4148–4157. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.05.012
- [208] M. Martinez-Madrid, S.L.I. Chan, J.A. Charles, Hydrogen occlusivity and embrittlement in iron – effect of grain structure and cold work, *Materials Science and Technology* 1 (1985) 454–460. DOI: 10.1179/mst.1985.1.6.454
- [209] C.J. McMahon, The role of grain boundaries in hydrogen induced cracking (HIC) of steels, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 154–165. DOI: 10.1533/9780857095374.1.154
- [210] C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng, Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9879–9884. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.090
- [211] M. Asadipoor, A. Pourkamali Anaraki, J. Kadkhodapour, S.M.H. Sharifi, A. Barnoush, Macro- and microscale investigations of hydrogen embrittlement in X70 pipeline steel by in-situ and ex-situ hydrogen charging tensile tests and in-situ electrochemical micro-cantilever bending test, *Materials Science and Engineering A* 772 (2020) 138762. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138762
- [212] T. Das, S.K. Rajagopalan, S.V. Brahimi, X. Wang, S. Yue, A study on the susceptibility of high strength tempered martensite steels to hydrogen embrittlement (HE) based on incremental step load (ISL) testing methodology, *Materials Science and Engineering A* 716 (2018) 189–207. DOI: 10.1016/j.msea.2018.01.032
- [213] M. Elboudjaini, W. Revie, Effect of Non-Metallic Inclusions on Hydrogen Induced Cracking, in: T. Boukharouba, M. Elboudjaini, G. Pluvinage (Eds.), *Damage and Fracture Mechanics: Failure Analysis of Engineering Materials and Structures*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009, 11–18
- [214] G. Lovicu, M. Bottazzi, F. D’Aiuto, M. de Sanctis, A. Dimatteo, C. Santus, R. Valentini, Hydrogen Embrittlement of Automotive Advanced High-Strength Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012) 4075–4087. DOI: 10.1007/s11661-012-1280-8
- [215] M.A. Mohtadi-Bonab, J.A. Szpunar, S.S. Razavi-Tousi, A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels, *Engineering Failure Analysis* 33 (2013) 163–175. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2013.04.028
- [216] A. Laureys, J. van Stappen, T. Depover, V. Cnudde, K. Verbeken, Electrochemical hydrogen charging to simulate hydrogen flaking in pressure vessel steels, *Engineering Fracture Mechanics* 217 (2019) 106546. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2019.106546
- [217] Z.S. Hosseini, M. Dadfarnia, K.A. Nibur, B.P. Somerday, R.P. Gangloff, Trapping Against Hydrogen Embrittlement, in: *Materials performance in hydrogen environments: Proceedings of the 2016 International Hydrogen Conference, Grand Teton National Park, WY, USA, 11–14 September 2016*, ASME Press, New York, NY, 2017, 71–80. DOI: 10.1115/1.861387\_ch6
- [218] S. Yamasaki, H.K.D.H. Bhadeshia,  $M_4C_3$  precipitation in Fe–C–Mo–V steels and relationship to hydrogen trapping, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 462 (2006) 2315–2330. DOI: 10.1098/rspa.2006.1688
- [219] Y. Wang, G. Cheng, M. Qin, Q. Li, Z. Zhang, K. Chen, Y. Li, H. Hu, W. Wu, J. Zhang, Effect of high temperature deformation on the microstructure, mechanical properties and hydrogen embrittlement of 2.25Cr–1Mo–0.25 V steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24549–24559. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.237
- [220] L.B. Peral, S. Blasón, A. Zafra, C. Rodríguez, J. Belzunce, Effect of hydrogen on fatigue crack growth of quenched and tempered CrMo(V) steels, *MATEC Web of Conferences* 165 (2018) 3009. DOI: 10.1051/mateconf/201816503009

- [221] D. Zhang, X. Gao, Y. Du, L. Du, H. Wang, Z. Liu, G. Su, Effect of microstructure refinement on hydrogen-induced damage behavior of low alloy high strength steel for flexible riser, *Materials Science and Engineering A* 765 (2019) 138278. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138278
- [222] C. Mendibide, T. Sourmail, Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement, *Corrosion Science* 51 (2009) 2878–2884. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.08.013
- [223] S. Zhang, J. Wan, Q. Zhao, J. Liu, F. Huang, Y. Huang, X. Li, Dual role of nanosized NbC precipitates in hydrogen embrittlement susceptibility of lath martensitic steel, *Corrosion Science* 164 (2020) 108345. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108345
- [224] X. Jin, L. Xu, W. Yu, K. Yao, J. Shi, M. Wang, The effect of undissolved and temper-induced (Ti,Mo)C precipitates on hydrogen embrittlement of quenched and tempered Cr-Mo steel, *Corrosion Science* 166 (2020) 108421. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108421
- [225] T. Depover, K. Verbeken, The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe-C-Ti alloys, *Corrosion Science* 112 (2016) 308–326. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.07.013
- [226] M. Dadfarnia, P. Sofronis, T. Neeraj, Hydrogen interaction with multiple traps: Can it be used to mitigate embrittlement?, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10141–10148. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.027
- [227] T. Das, E. Legrand, S.V. Brahimi, J. Song, S. Yue, Evaluation of material susceptibility to hydrogen embrittlement (HE): An approach based on experimental and finite element (FE) analyses, *Engineering Fracture Mechanics* 224 (2020) 106714. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2019.106714
- [228] G. Hinds, J. Zhao, A.J. Griffiths, A. Turnbull, Hydrogen Diffusion in Super 13% Chromium Martensitic Stainless Steel, *Corrosion* 61 (2005) 348–354. DOI: 10.5006/1.3279887
- [229] W. Siegl, Hydrogen trapping in iron and iron-based alloys, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Austria, 2020
- [230] G. Han, J. He, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures, *Acta Materialia* 46 (1998) 4559–4570. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00136-0
- [231] C.L. Lai, L.W. Tsay, C. Chen, Effect of microstructure on hydrogen embrittlement of various stainless steels, *Materials Science and Engineering A* 584 (2013) 14–20. DOI: 10.1016/j.msea.2013.07.004
- [232] T.P. Perng, C.J. Altstetter, Comparison of Hydrogen Gas Embrittlement of Austenitic and Ferritic Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 18 (1987) 123–134. DOI: 10.1007/BF02646229
- [233] V.N. Shivyanyuk, J. Foct, V.G. Gavriljuk, On a role of hydrogen-induced  $\epsilon$ -martensite in embrittlement of stable austenitic steel, *Scripta Materialia* 49 (2003) 601–606. DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00338-5
- [234] S.M. Teus, V.N. Shivyanyuk, V.G. Gavriljuk, Hydrogen-induced  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation and the role of  $\epsilon$ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels, *Materials Science and Engineering A* 497 (2008) 290–294. DOI: 10.1016/j.msea.2008.07.003
- [235] M. Hatano, M. Fujinami, K. Arai, H. Fujii, M. Nagumo, Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies, *Acta Materialia* 67 (2014) 342–353. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.039
- [236] Y.S. Kim, S.H. Bak, S.S. Kim, Effect of Strain-Induced Martensite on Tensile Properties and Hydrogen Embrittlement of 304 Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 222–230. DOI: 10.1007/s11661-015-3198-4
- [237] L.C.D. Fielding, E.J. Song, D.K. Han, H.K.D.H. Bhadeshia, D.-W. Suh, Hydrogen diffusion and the percolation of austenite in nanostructured bainitic steel, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 470 (2014) 20140108. DOI: 10.1098/rspa.2014.0108
- [238] L. Bacchi, F. Biagini, S. Corsinovi, M. Romanelli, M. Villa, R. Valentini, Influence of Thermal Treatment on SCC and HE Susceptibility of Supermartensitic Stainless Steel 16Cr5NiMo, *Materials* 13 (2020). DOI: 10.3390/ma13071643

- [239] D. Figueroa, M.J. Robinson, The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels, *Corrosion Science* 50 (2008) 1066–1079. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.11.023
- [240] X. Zhu, W. Li, H. Zhao, L. Wang, X. Jin, Hydrogen trapping sites and hydrogen-induced cracking in high strength quenching & partitioning (Q&P) treated steel, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 13031–13040. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.079
- [241] Y.D. Park, I.S. Maroef, A. Landau, D.L. Olson, Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds, *Welding Journal* 81 (2002) 27–35
- [242] E. Skołek, S. Marciniak, P. Skoczylas, J. Kamiński, W.A. Świątnicki, Nanocrystalline Steels' Resistance to Hydrogen Embrittlement, *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2015) 491–496. DOI: 10.1515/amm-2015-0079
- [243] X. Zhu, K. Zhang, W. Li, X. Jin, Effect of retained austenite stability and morphology on the hydrogen embrittlement susceptibility in quenching and partitioning treated steels, *Materials Science and Engineering A* 658 (2016) 400–408. DOI: 10.1016/j.msea.2016.02.026
- [244] N. Sathirachinda, Relative Nobility of Precipitated Phases in Stainless Steels – Evaluation with a Combination of Local Probing Techniques, Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, 2010
- [245] M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf, P. Luukkonen, In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunnelling microscopy, *Corrosion Science* 43 (2001) 1939–1951. DOI: 10.1016/S0010-938X(00)00180-3
- [246] C.-O.A. Olsson, The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS, *Corrosion Science* 37 (1995) 467–479. DOI: 10.1016/0010-938X(94)00148-Y
- [247] L.F. Garfias-Mesias, J.M. Sykes, C.D.S. Tuck, The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions, *Corrosion Science* 38 (1996) 1319–1330. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00022-4
- [248] N. Sathirachinda, R. Pettersson, J. Pan, Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS, *Corrosion Science* 51 (2009) 1850–1860. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.012
- [249] S.-L. Chou, W.-T. Tsai, Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution, *Materials Chemistry and Physics* 60 (1999) 137–142. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00077-2
- [250] E. Symniotis, Galvanic Effects on the Active Dissolution of Duplex Stainless Steels, *Corrosion* 46 (1990) 2–12. DOI: 10.5006/1.3585062
- [251] E. Symniotis, Dissolution Mechanism of Duplex Stainless Steels in the Active-to-Passive Transition Range and the Role of Microstructure, *Corrosion* 51 (1995) 571–580. DOI: 10.5006/1.3293616
- [252] P. Tao, F. Ye, W. Cen, J. Zhao, Y. Wang, J. Gong, Analysis of enhanced hydrogen embrittlement fracture for pre-strain hardening 2205 duplex stainless steel, *Results in Physics* 16 (2020) 102820. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102820
- [253] R. Francis, G. Byrne, G.R. Warburton, Effects of Cathodic Protection on Duplex Stainless Steels in Seawater, *Corrosion* 53 (1997) 234–240. DOI: 10.5006/1.3280465
- [254] G.Ø. Lauvstad, R. Johnsen, I. Asbjørnsen, M. Bjurström, C.-G. Hjorth, Resistance Toward Hydrogen-Induced Stress Cracking of Hot Isostatically Pressed Duplex Stainless Steels Under Cathodic Protection, *Corrosion* 66 (2010) 115004.1-115004.13. DOI: 10.5006/1.3516218
- [255] B. Sun, W. Krieger, M. Rohwerder, D. Ponge, D. Raabe, Dependence of hydrogen embrittlement mechanisms on microstructure-driven hydrogen distribution in medium Mn steels, *Acta Materialia* 183 (2020) 313–328. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.11.029
- [256] H. Li, J. Venezuela, Q. Zhou, Z. Shi, M. Yan, R. Knibbe, M. Zhang, F. Dong, A. Atrens, Effect of plastic strain damage on the hydrogen embrittlement of a dual-phase (DP) and a quenching and partitioning (Q&P)

- advanced high-strength steel, *Materials Science and Engineering A* 785 (2020) 139343. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139343
- [257] U.K. Chatterjee, R.K. Singh Raman, Stress corrosion cracking (SCC) in low and medium strength carbon steels, in: T. Shoji, V.S. Raja (Eds.), *Stress corrosion cracking: Theory and practice*, Woodhead Publishing, Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, 169–198. DOI: 10.1533/9780857093769.3.169
- [258] C. San Marchi, B.P. Somerday, SAE Technical Paper 2007-01-0433: Effects of High-Pressure Gaseous Hydrogen on Structural Metals, Warrendale, PA, 2007. DOI: 10.4271/2007-01-0433
- [259] S. Matsuoka, N. Homma, H. Tanaka, Y. Fukushima, Y. Murakami, Effect of Hydrogen on the Tensile Properties of 900-MPa-Class JIS-SCM435 Low-Alloy-Steel for Use in Storage Cylinder of Hydrogen Station, *Journal of the Japan Institute of Metals* 70 (2006) 1002–1011. DOI: 10.2320/jinstmet.70.1002
- [260] M. Imade, S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen, K. Yokogawa, Hydrogen Environment Embrittlement of SCM440 Steel in High-pressure Hydrogen at Room Temperature, *Journal of the Japan Institute of Metals* 69 (2005) 190–193. DOI: 10.2320/jinstmet.69.190
- [261] H. Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars, *Corrosion* 50 (1994) 537–545. DOI: 10.5006/1.3294355
- [262] International Standard ANSI/NACE MR0175/ISO 15156:2015, Petroleum, petrochemical, and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production, NACE International, Houston, TX, USA, 2015
- [263] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel, *Materials Science and Engineering A* 398 (2005) 37–46. DOI: 10.1016/j.msea.2005.03.008
- [264] T. Michler, A.A. Yukhimchuk, J. Naumann, Hydrogen environment embrittlement testing at low temperatures and high pressures, *Corrosion Science* 50 (2008) 3519–3526. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.09.025
- [265] L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures, *Acta Materialia* 56 (2008) 3414–3421. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.03.022
- [266] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation, *Corrosion Science* 48 (2006) 2189–2202. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.07.010
- [267] M. Truschner, Wasserstoffaufnahme von Armco Reineisen und L80 Ölfeldstahl unter verschiedenen Bedingungen, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, Austria, 2019
- [268] N. Bandyopadhyay, J. Kameda, C.J. McMahon, Hydrogen-induced cracking in 4340-type steel: Effects of composition, yield strength, and H<sub>2</sub> pressure, *Metallurgical Transactions A* 14 (1983) 881–888. DOI: 10.1007/BF02644292
- [269] T. Michler, J. Naumann, Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2111–2122. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.021
- [270] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga, S. Matsuoka, Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 13289–13299. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.055
- [271] K.-S. Kim, J.-H. Kang, S.-J. Kim, Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels, *Scripta Materialia* 184 (2020) 70–73. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.038
- [272] I. Tamura, Deformation-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in steels, *Metal Science* 16 (1982) 245–253. DOI: 10.1179/030634582790427316

- [273] L. Vitos, J.-O. Nilsson, B. Johansson, Alloying effects on the stacking fault energy in austenitic stainless steels from first-principles theory, *Acta Materialia* 54 (2006) 3821–3826. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.04.013
- [274] R.E. Schramm, R.P. Reed, Stacking Fault Energies of Seven Commercial Austenitic Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A* 6 (1975) 1345–1351. DOI: 10.1007/BF02641927
- [275] Y.N. Petrov, Effect of carbon and nitrogen on the stacking fault energy of high-alloyed iron-based austenite, *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (2003) 1012–1016. DOI: 10.3139/146.031012
- [276] P.J. Gibbs, P.D. Hough, K. Thürmer, B.P. Somerday, C. San Marchi, J.A. Zimmerman, Stacking Fault Energy Based Alloy Screening for Hydrogen Compatibility, *JOM* 72 (2020) 1982–1992. DOI: 10.1007/s11837-020-04106-7
- [277] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys, *Materials Science and Engineering A* 387–389 (2004) 158–162. DOI: 10.1016/j.msea.2004.01.059
- [278] L. Remy, Temperature variation of the intrinsic stacking fault energy of a high manganese austenitic steel, *Acta Metallurgica* 25 (1977) 173–179. DOI: 10.1016/0001-6160(77)90120-1
- [279] K. Sato, M. Ichinose, Y. Hirotsu, Y. Inoue, Effects of deformation induced phase transformation and twinning on the mechanical properties of austenitic Fe–Mn–Al alloys, *ISIJ International* 29 (1989) 868–877. DOI: 10.2355/isijinternational.29.868
- [280] 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. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00793-0
- [281] J.H. Huang, C.J. Altstetter, Internal hydrogen embrittlement of a ferritic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 845–849. DOI: 10.1007/BF02649081
- [282] I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, J. Chêne, F. Jambon, Damage under High-Pressure Hydrogen Environment of a High Strength Pipeline Steel X80, in: *Effects of hydrogen on materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference*, Grand Teton National Park, WY, USA, 7–10 September 2008, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2009, 357–364
- [283] K. Xu, Hydrogen embrittlement of carbon steels and their welds, in: B.P. Somerday, R.P. Gangloff (Eds.), *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2012, 526–561
- [284] P.S. Lam, R.L. Sindelar, A.J. Duncan, T.M. Adams, Literature Survey of Gaseous Hydrogen Effects on the Mechanical Properties of Carbon and Low Alloy Steels, *Journal of Pressure Vessel Technology* 131 (2009) 041408.1-041408.14. DOI: 10.1115/1.3141435
- [285] L. Briottet, R. Batisse, G. de Dinechin, P. Langlois, L. Thiers, Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 9423–9430. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.009
- [286] D. Rudomilova, T. Prošek, G. Luckeneder, Techniques for investigation of hydrogen embrittlement of advanced high strength steels, *Corrosion Reviews* 36 (2018) 413–434. DOI: 10.1515/correv-2017-0106
- [287] S. Takagi, S. Terasaki, K. Tsuzaki, T. Inoue, F. Minami, A New Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement Fracture for High Strength Steel by Local Approach, *ISIJ International* 45 (2005) 263–271. DOI: 10.2355/isijinternational.45.263
- [288] S. Yamasaki, T. Takahashi, Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels, *Tetsu-to-Hagane* 83 (1997) 454–459. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.83.7\_454
- [289] NACE Standard TM0177-2016, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, NACE International, Houston, TX, USA, 2016

- [290] K. El Bachiri, V. Flores, How to Define a New Higher Strength Drill Pipe for Maximizing Safety, in: SPE Deep Gas Conference and Exhibition, Manama, Bahrain, 24–26 January 2010, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, USA, 2010. DOI: 10.2118/131268-MS
- [291] A.W. Loginow, E.H. Phelps, Steels for Seamless Hydrogen Pressure Vessels, Corrosion 31 (1975) 404–412. DOI: 10.5006/0010-9312-31.11.404
- [292] I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 7252–7260. DOI: 10.1016/j.msea.2010.07.027
- [293] T.T. Nguyen, J.S. Park, W.S. Kim, S.H. Nahm, U.B. Beak, Environment hydrogen embrittlement of pipeline steel X70 under various gas mixture conditions with in situ small punch tests, Materials Science and Engineering A 781 (2020) 139114. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139114
- [294] A.A. El-Yazgi, D. Hardie, Effect of heat treatment on susceptibility of duplex stainless steel to embrittlement by hydrogen, Materials Science and Technology 16 (2000) 506–510. DOI: 10.1179/026708300101508162
- [295] M.B. Whiteman, A.R. Troiano, Hydrogen Embrittlement Of Austenitic Stainless Steel, Corrosion 21 (1965) 53–56. DOI: 10.5006/0010-9312-21.2.53
- [296] NASA NSS 1740.16, Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NASA, Washington, DC, USA, 1997
- [297] S. Fukuyama, L. Zhang, K. Yokogawa, Development of Materials Testing Equipment in High Pressure Hydrogen and Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels, Journal of the Japan Institute of Metals 68 (2004) 62–65. DOI: 10.2320/jinstmet.68.62
- [298] ASTM A106/106M-10, Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2010. DOI: 10.1520/A0106\_A0106M-10
- [299] J. Kittel, J.W. Martin, T. Cassagne, C. Bosch, Hydrogen Induced Cracking (HIC) - Laboratory Testing Assessment Of Low Alloy Steel Linepipe, in: Corrosion 2008, New Orleans, LA, USA, 16–20 March 2008, NACE International, Houston, TX, USA, 2008
- [300] M. Kappes, G.S. Frankel, R. Thodla, M. Mueller, N. Sridhar, R.M. Carranza, Hydrogen Permeation and Corrosion Fatigue Crack Growth Rates of X65 Pipeline Steel Exposed to Acid Brines Containing Thiosulfate or Hydrogen Sulfide, Corrosion 68 (2012) 1015–1028. DOI: 10.5006/0636
- [301] R. Wang, Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel, Corrosion Science 51 (2009) 2803–2810. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.07.013
- [302] G.K. Mori, J. Feyerl, H. Zitter, The Influence of Hydrogen Content and Stress Level on Hydrogen Embrittlement of Bainitic Carbon Steel Fasteners, in: Corrosion 2002, Denver, CO, USA, 7–11 April 2002, NACE International, Houston, TX, USA, 2002
- [303] C. Hüter, P. Shanthraj, E. McEniry, R. Spatschek, T. Hickel, A. Tehranchi, X. Guo, F. Roters, Multiscale Modelling of Hydrogen Transport and Segregation in Polycrystalline Steels, Metals 8 (2018) 430. DOI: 10.3390/met8060430
- [304] T. Zakroczymski, A. Glowacka, W. Swiatnicki, Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel, Corrosion Science 47 (2005) 1403–1414. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.07.036
- [305] L. Garverick (Ed.), Corrosion in the Petrochemical Industry, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, 14
- [306] API RP 941 8th ed. (2016), Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, American Petroleum Institute, Washington, DC, USA, 2016
- [307] ASTM E975-13, Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2013. DOI: 10.1520/E0975-13