

Abschlussbericht der BMW AG

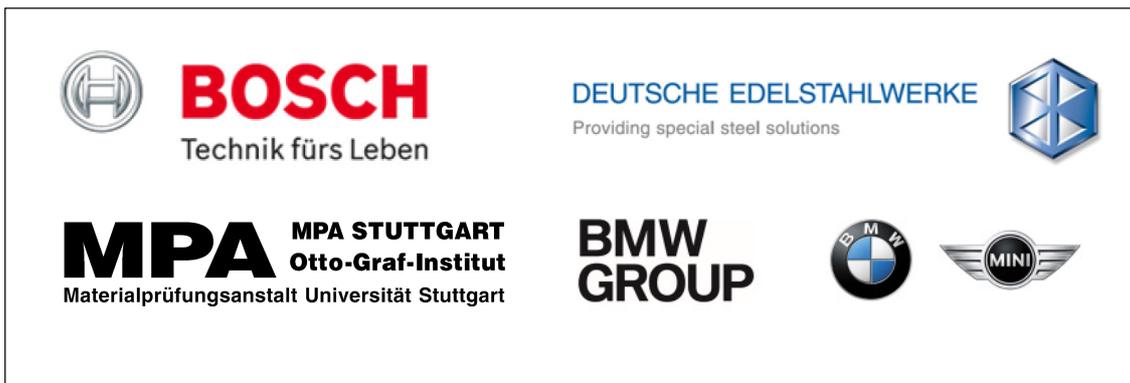
für das BMWi-Förderprojekt
Projektlaufzeit: 01.11.2012 - 31.12.2016

MatFuel

Werkstofftechnik für Brennstoffzellenkomponenten

Schlussbericht nach Nr. 8.2 NKBF 98 – Förderkennzeichen 03ET2051C

öffentlich



BMW AG

Jörg Naumann
Joerg.naumann@bmw.de

Knorrstraße 147, 80788 München
Tel.: 089 382 26842

i.A.


Technischer Projektleiter
Jörg Naumann

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

i.A.


Administrativer Projektleiter
Dr. Franz Geyer

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde
3. Planung und Ablauf des Vorhabens
4. wissenschaftlicher und technischer Stand der Anknüpfung
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Ergebnis, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans
5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war, durch werkstofftechnische Maßnahmen die Marktfähigkeit zukünftiger Systemkomponenten von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen zu erhöhen. Hierzu waren die Ausfallsicherheit und Robustheit der Systemkomponenten im Brennstoffzellensystem zu steigern, die Komponentenkosten zu senken und gegebenenfalls deren Funktionalität zu erhöhen.

Um dies zu erreichen, war zunächst die Ausfallsicherheit der Systemkomponenten zu bewerten und gegebenenfalls mit Hilfe von werkstofftechnischen Lösungen zu verbessern. Des Weiteren war die Entwicklung geeigneter Prüfmethode zur Ermittlung relevanter Eigenschaftsprofile verwendeter Konstruktionswerkstoffe unter Berücksichtigung der systemspezifischen Betriebsbedingungen und Betriebsmedien (hier trockener Wasserstoff) sowie angepasster Auslegungs- und Absicherungsmethoden zur Bewertung der Bauteilsicherheit notwendig. Um eine Steigerung der Ausfallsicherheit und eine Senkung der werkstofftechnisch bedingten Komponentenkosten zu ermöglichen, waren teilweise Werkstoffe zu optimieren und Fertigungstechniken anzupassen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens war konkret der Einfluss von Druckwasserstoff auf das Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe zu ermitteln. Dazu war der Schwingfestigkeitsabfall

ausgewählter Werkstoffe sowie die notwendigen Sicherheitsfaktoren j_s und j_N zur Prognose einer Bauteilrobustheit unter Wasserstoffeinfluss zu ermitteln und in entsprechende Absicherungskonzepte zu übertragen. Ein weiteres Ziel des Projektes war die Umsetzung von werkstofftechnischen Optimierungspotentialen (z.B. auch aus Förderprojekt HYDEE). Hierzu waren seriennahe Schmelzen mit den serientypischen Fertigungsbedingungen des Halbzeugs zu erzeugen und zu bewerten.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt wurde im Rahmen des 6. Energieforschungsprogramms durchgeführt, das sich wiederum in das „Nationale Innovationsprogramm“ eingliedert. Das Nationale Innovationsprogramm (NIP) hatte u.a. zum Ziel, die Brennstoffzellentechnologie und Wasserstoffwirtschaft voran zu treiben und die Marktfähigkeit von Antriebskonzepten auf Basis der Brennstoffzellen nachzuweisen. Industrie und Forschung hatte sich bis zu Beginn des Projektes primär auf die Entwicklung und Verbesserung der Brennstoffzelle selbst fokussiert. In der Brennstoffzellen-Peripherie wurden bisher typischerweise Bauteile aus anderen Anwendungsgebieten (u.a. stationäre Druckbehälter), teilweise mit angepasster Funktion verwendet. Um die Alltagstauglichkeit der Brennstoffzellentechnologie in Versuchsflotten demonstrieren zu können, musste jedoch auch die technische und wirtschaftliche Darstellbarkeit der Komponenten in der unmittelbaren Brennstoffzellen-Peripherie nachgewiesen werden. Diese sogenannten Balance-of-Plant-Komponenten haben die Aufgabe, die Versorgung der Brennstoffzelle mit den Betriebsmedien, wie Wasserstoff, sicherzustellen.

Hier setzte das FuE Projekt MatFuel auf. Gegenstand dieses Projektes waren die Optimierung der werkstofftechnischen Parameter hinsichtlich Werkstoffauswahl, Werkstoffprüfung, Bauteildimensionierung und somit einer signifikanten Kostenreduktion für Brennstoffzellenkomponenten

Durch die Zusammensetzung des Projektkonsortium wurde gewährleistet, dass die wesentliche Teile der Wertschöpfungskette abgedeckt sind: beginnend bei DEW als Stahlhersteller und –lieferant, über die MPA als Materialprüfanstalt, die Robert Bosch GmbH als Automobilzulieferer und schließlich BMW als Automobilhersteller.

Das Projekt setzte auf den Ergebnissen von anderen geförderten und bereits abgeschlossenen Projekten auf. Besonders sei hier das Projekt HYDEE zu nennen, in dem kostengünstige, aber weitestgehend wasserstoffbeständige Legierungskonzepte entwickelt wurden.

Gefördert wurde das Projekt vom BMWi.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt hatte eine Laufzeit von 11/2012 bis 12/2017. Die Projektpartner waren:

- Robert Bosch GmbH (Bosch)
- Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (MPA)
- BMW AG (BMW)
- Deutsche Edelstahlwerke GmbH (DEW)

Das Gesamtprojekt war organisatorisch in fünf Teilprojekte unterteilt (Abb. 1), wobei das erste Teilprojekt (TP0) ausschließlich der Projektleitung und –organisation diente. In den Teilprojekten 1 bis 4 erfolgte die fachliche Bearbeitung der Projekthinhalte. Das Teilprojekt 1 befasste sich mit der Komponenten- bzw. Systemanalyse und bildete die Schnittstelle zwischen dem Projekt und der außerhalb dieses Projektes angesiedelten Komponenten- und Systementwicklung. In den Teilprojekten 2 bis 4 erfolgte die Umsetzung der aus Teilprojekt 1 abgeleiteten werkstofftechnischen Aufgabenstellungen (Werkstoffcharakterisierung und –entwicklung; Prüf- bzw. Absicherungsmethodik und Bauteilauslegung/Bauteilabsicherung; Fertigungs- und Bearbeitungstechnik).

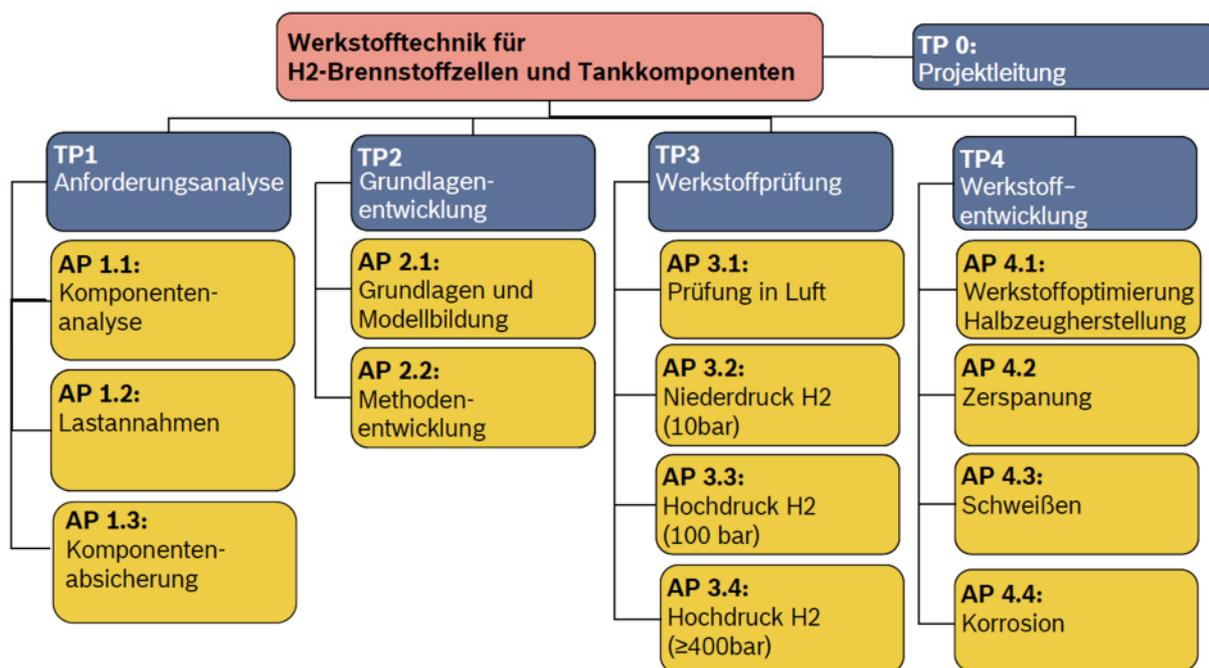


Abb. 1: Projektstruktur

Teilprojekt 1: System- und Komponentenanalyse

Die Entwicklung der Engineering-Prototypen erfolgt in erster Linie unter funktionalen Gesichtspunkten mit Berücksichtigung der Komponentenkosten (basierend auf dem Komponentendesign). Im Rahmen dieses Projektes wurden werkstofftechnische Risiken identifiziert, durch eine geeignete Prüftechnik quantifiziert und durch werkstofftechnische Maßnahmen reduziert.

Im Teilprojekt 1 wurde unter Beteiligung aller Projektpartner und in Abstimmung mit der Partner-internen Komponenten- und Systementwicklung eine Anforderungsanalyse der relevanten Komponenten und Systemkonfigurationen durchgeführt. Als Basis dienten die Musterstände des „Hydrogen Gaseous Injector“ (HGI), eines Hochdrucksensors sowie weiterer potentiellen Wasserstoffkomponenten.

Teilprojekt 2: Grundlagenentwicklung

Im Teilprojekt 2 stand zum einen die Ermittlung des grundlegenden Werkstoffverhaltens unter Brennstoffzellen-typischen Beanspruchungen und Medien (Druckwasserstoff) und die Darstellung der damit verbundenen metallphysikalischen Vorgänge, welche zu diesem Werkstoffverhalten führen, im Fokus.

Es war vorgesehen, ein mathematisch-physikalisches Modell zur Simulation des Wasserstoffeintrags, der Wasserstoffverteilung sowie der Wasserstoffbedingten Schädigung zu entwickeln und in ein FE-Postprocessing zu integrieren. Die dazu notwendigen Arbeiten wurden im Unterauftrag (ICAMS Bochum) durchgeführt und durch begleitende Untersuchungen, z.T. bei den Industrieunternehmen (Bosch, BMW) ergänzt.

Neben den werkstofftechnischen Grundlagen bzgl. der Schädigungsmechanismen unter dem Einfluss von Druckwasserstoff und dem Aufbau entsprechender Simulationsmethoden wurden im Teilprojekt 2 auch Methoden zur Werkstoffprüfung (Prüfmethoden) und Methoden zur Bauteilvorauslegung und –absicherung entwickelt.

Ein weiterer Punkt im Teilprojekt 2 war die Ableitung geeigneter Optimierungsmaßnahmen hinsichtlich einer Verbesserung der Wasserstoffbeständigkeit. Dazu wurden in enger Zusammenarbeit mit den Teilprojekten 1, 3 und 4 Eigenschaften und Anforderungen verglichen und entsprechende Maßnahmen definiert, bewertet und umgesetzt.

Teilprojekt 3: Werkstoffprüfung

Teilprojekt 3 enthält alle Aktivitäten bzgl. der Werkstoffprüfung und Werkstoffcharakterisierung. Dies beinhaltet zum einen die Ermittlung von Eigenschaftsprofilen in Luft als Referenz, zum anderen die Werkstoffprüfung in Druckwasserstoff bei unterschiedlichen Druckniveaus. Dazu standen unterschiedliche Prüfeinrichtungen zur Verfügung, diese wurden zunächst mittels geeigneter „Eichproben“ abgeglichen. Die Prüfung erfolgte dann anhand einheitlicher, in Teilprojekt 2 definierter Prüfmethoden. Hierzu wurden Zugversuche, Kerbschlagversuche, Bruchmechanik, da/dN Versuche sowie LCF- und HCF- Wöhlerlinien durchgeführt bzw. erstellt. Ergänzt wurde das Versuchsprogramm zur mechanischen Werkstoffcharakterisierung durch metallographische Untersuchungen zum Werkstoffgefüge sowie durch fraktographische Untersuchungen zum Bruchverhalten.

Teilprojekt 4: Werkstoffentwicklung

Ziel des Teilprojektes 4 war die Bewertung und Umsetzung werkstofftechnischer Optimierungsmöglichkeiten zur Herstellung kostengünstiger, wasserstoffbeständiger Stahlwerkstoffe. Dies umfasst die Halbzeugherstellung (Stabmaterial) und auch die Bewertung von Verarbeitungseigenschaften wie Zerspanbarkeit und Schweißbarkeit sowie eine Beurteilung der Auswirkungen der

Verarbeitungsschritte auf das Werkstoffverhalten unter Druckwasserstoff. Im Teilprojekt 4 wurde z.T. auf Ergebnisse aus vorangegangenen Forschungsvorhaben (HYDEE) zurückgegriffen.

Verantwortung der Teilprojekte

Die einzelnen Arbeitspakete waren den jeweiligen Projektpartnern, wie in Tabelle 1 dargestellt, zugeteilt.

Meilenstein	Hauptverantwortlicher	Mitarbeit
M1.1	Bosch	BMW
M1.2	Bosch	BMW
M1.3	Bosch	BMW
M1.4	Bosch	BMW
M2.1	Bosch	BMW, MPA
M2.2	Bosch	MPA
M2.3	Bosch	MPA
M2.4	Bosch	MPA
M3.1	Bosch	Bosch
M3.2	Bosch	MPA
M3.3	MPA	-
M3.4	MPA	-
M4.1	DEW	BMW
M4.2	DEW	Bosch
M4.3	Bosch	-
M4.4	BMW	Bosch
M4.5	BMW	Bosch

Tab. 1: Zuordnung der Meilensteine

In Tab. 2 ist die Arbeitsteilung der Projektpartner dargestellt, die teilweise im Unterauftrag erfolgte.

Projektpartner	Aufgaben im Projekt MatFuel
Robert Bosch GmbH	<ul style="list-style-type: none"> - Projektkoordination - Anforderungsanalyse Komponenten und Ableitung werkstofftechnisches Pflichtenheft - Entwicklung Prüfkonzepte - Entwicklung Auslegungsmethodik - Bewertung Fertigungseinflüsse - Probenfertigung Schwingproben Stahlwerkstoffe - Probenfertigung Aluminiumwerkstoffe - Durchführung Wöhlerversuche an Luft (Teilmenge) - Durchführung Wöhlerversuche in H₂ (LCF und HCF) bei 10bar - Auswertung Wöhlerversuche

	<ul style="list-style-type: none"> - Bruchflächenanalyse - Werkstoffbewertung und Ableitung Optimierungsbedarfe - Herstellung Laborschmelzen (10kg) zur Legierungsentwicklung
Deutsche Edelstahlwerke GmbH	<ul style="list-style-type: none"> - Materialbereitstellung Stahl - Fertigung Zugproben, Kerbschlagproben (Stahl) - metallographische Grundcharakterisierung (Stahl) - Durchführung Zugversuche in Luft - Durchführung Kerbschlagversuche <p>Werkstoffoptimierung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Übertragung W24 Konzept (HYDEE) auf Standard-Schmelze - Beauftragung Musterschmelze (ca. > 1t) und Umformung im Stahlwerksprozess (Industrieprozess) - Konzeption und Beauftragung einer Musterschmelze (Kleinstschmelze bis 10kg) für einen ferritischen Werkstoff und Bewertung der Musterschmelzen, Identifikation Zielschmelze
BMW AG	<ul style="list-style-type: none"> - Beurteilung des Korrosionsverhaltens eines neuen kostengünstigeren, wasserstoffbeständigen, austenitischen Stahls - Bruchflächenanalyse mittels Rasterelektronenmikroskop - Gefügeanalyse mittels Lichtmikroskop - Schweißversuche zur Untersuchung und Beurteilung der Heißrissempfindlichkeit eines neuen kostengünstigen wasserstoffbeständigen austenitischen Stahls - Herstellung von Zug- und Kerbschlagproben - Anfertigung von Musterschweißungen <p>zusätzlich:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Herstellung und Beurteilung des neuentwickelten, kostengünstigeren, wasserstoffbeständigen Stahls W24 im kaltverfestigten Zustand
Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagenarbeit „Schädigungsverhalten von metallischen Werkstoffen unter Einfluss von Druckwasserstoff bei statischer und LCF-Beanspruchung“ - Ermittlung Einfluss Prüfbedingungen auf H₂-Beständigkeit (Vorversuche) - Durchführung Zug- und Wöhlerversuche bei tiefen Temperaturen (Grundcharakterisierung) - Durchführung Zugversuche unter H₂ bei 100bar und >400bar - Durchführung LCF unter H₂ - Durchführung Wöhlerversuche unter H₂ bei 100bar und >400bar

Tab. 2: Arbeitsteilung

Wie in Tab. 2 ersichtlich, konzentrierten sich die Hauptaufgaben der Fa. BMW auf die Arbeitspakete 4.3 und 4.4 des Teilprojektes 4 (Werkstoffentwicklung austenitischer Stahl).

Im Projektantrag war vorgesehen, einen im HYDEE-Projekt neuentwickelten, kostengünstigen, wasserstoffbeständigen Stahl im Projekt MatFuel unter großtechnischen Bedingungen herzustellen und in seinen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Projektpartner haben sich für den Stahl W24 entschieden. Darüber hinaus wurde zusätzlich ein zweiter Stahl (W19C) aus dem Vorgängerprojekt HYDEE in MatFuel aufgenommen. Aufgrund mehrerer notwendiger Entwicklungsschritte bei der Stahlherstellung stand dieser Stahl W19C innerhalb der Projektlaufzeit von MatFuel nicht für eine Werkstoffcharakterisierung zur Verfügung.

Über den Projektantrag hinaus wurde der Stahl W24 auch im kaltverfestigten Zustand hergestellt und hinsichtlich Wasserstoffbeständigkeit analysiert.

Im nachfolgenden Zeitplan sind die Soll- und Ist-Termine für das Teilprojekt 4 gegenübergestellt (Tab. 3). Die zeitliche Verzögerung ergab sich aufgrund zusätzlicher Entwicklungsschritte bei der großtechnischen Herstellung des Stahles W24 (siehe Abschlussbericht Fa. DEW).

Das Projekt MatFuel startete mit einer geplanten Laufzeit von 3 Jahren am 01.11.2012. Der Bitte der Projektpartner, die Laufzeit bis zum 31.12.2016 zu verlängern, wurde seitens des Projektträgers nachgekommen. Unter anderem wurde die Projektverlängerung aufgrund der späteren Bereitstellung des Stahles W24 für die Werkstoffcharakterisierung notwendig.

M	Inhalt		2012		2013				2014				2015				2016			
			Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
M4.1	Halbzeugherstellung W24	Soll	DEW																	
		Ist	DEW																	
M4.3	Prüfung Schweißbarkeit W24	Soll							BMW (UA: SLV)											
		Ist														BMW (UA: SLV)				
M4.4	Prüfung Korrosionsbeständigkeit W24	Soll							BMW											
		Ist															BMW			
zusätzlich	Kaltziehen W24	Soll																		
		Ist																	BMW	

Tab. 3: Zeitplan Teilprojekt 4 Werkstoffentwicklung austenitischer Stahl W24

4. wissenschaftlicher und technischer Stand der Anknüpfung

Aus den funktionalen Anforderungen an die Systemkomponenten von Brennstoffzellenfahrzeugen ergaben sich werkstofftechnische Fragestellungen, die insbesondere unter dem Gesichtspunkt der dauerhaften Zuverlässigkeit des Systems und einer wirtschaftlichen Serienfertigung zu klären waren. Da die derzeit verwendeten Hochleistungswerkstoffe im Brennstoffzellensystem zwar grundlegende funktionale Anforderungen erfüllen, sind die zum Teil sehr kostenintensiven Werkstoffe und die damit verbundene Verarbeitung nicht für einen Großserieneinsatz geeignet. Auch unter funktionalen Gesichtspunkten, insbesondere bei der Entwicklung großserientauglicher Komponenten und den funktionalen Anforderungen künftiger

Produktgenerationen, stellen die derzeit bekannten werkstofftechnischen Lösungen nur einen Kompromiss dar. Neben der Bereitstellung eines serientauglichen Werkstoffkonzepts für die Komponenten eines Brennstoffzellensystems ist für einen Einsatz der Komponenten im Automobilbereich ein großserientaugliches Absicherungskonzept notwendig. Dazu sind zum einen entsprechende Prüfkonzepte und zum anderen entsprechende Absicherungsmethoden unter den Bedingungen eines Brennstoffzellensystems zu entwickeln.

Es ist bekannt, dass metallische Werkstoffe und hier insbesondere höherfeste Stähle (Martensite) unter Wasserstoffatmosphäre zur sogenannten Wasserstoffversprödung neigen. Dabei handelt es sich um einen makroskopischen Effekt, der sich im Zugversuch in erster Linie in einer Absenkung der Bruchdehnung äußert. Im realen Bauteilverhalten besteht die Gefahr des vorzeitigen, unvorhersagbaren Versagens (delayed fracture). Das damit verbunden Risiko des Werkstoff- und Bauteilversagens ist insbesondere bei Automobilanwendungen, bei denen lange Laufzeiten (bzw. Serviceintervalle) auftreten, hoch. Auch die Auswirkungen eines Bauteilversagens sind je nach Komponente hoch und führen i.d.R. mindestens zu einem Funktionsverlust mit deutlicher Reduzierung des Wirkungsgrads bzw. Totalausfall des Gesamtsystems. In zahlreichen Arbeiten wurden die Ursachen für eine Wasserstoffversprödung untersucht und es werden derzeit verschiedene Theorien, welche den schädigenden Einfluss von atomarem, im Werkstoff gelösten Wasserstoff behandeln diskutiert [1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20]. Dabei wurde das Thema Wasserstoffempfindlichkeit überwiegend unter statischer Beanspruchung (Zugversuch) [3, 4, 9] bzw. unter zyklischer Beanspruchung mit niedrigen Lastwechselzahlen (LCF) [8, 9, 15] untersucht, die Einflüsse zyklischer Beanspruchungen bei hohen und sehr hohen Lastwechselzahlen (HCF, VHCF), wie sie bei automobiltypischen Anwendungen auftreten, sind dagegen weitestgehend unbekannt, so dass hier dringender Handlungsbedarf besteht. Auch die derzeit untersuchten Werkstoffe spiegeln die für Automobilanwendungen, und hier insbesondere unter Gesichtspunkten wie Kosten, Verfügbarkeit, Funktionalität und Verarbeitungseigenschaften, typischen Konstruktionswerkstoffe nur unzureichend wieder. Während die Gruppe der austenitischen Stähle mittlerweile umfangreich untersucht wird (z.B. BMBF: HYDEE, AVIF: A246) sind die unter funktionalen Gesichtspunkten (magnetische Eigenschaften, Verschleißfestigkeit) erforderlichen ferritischen und martensitischen Stähle kaum betrachtet worden. Hierzu gibt es lediglich Aussagen aus Zugversuchen unter Wasserstoff bei denen eine deutliche Abnahme der Duktilität (Brucheinschürung) beobachtet wurde. Dabei scheint ein Einfluss von Wasserstoff erst ab Zugbeanspruchung im plastischen Bereich ($\sigma \gg R_{p0,2}$) aufzutreten. Inwieweit auch bei niedrigeren Beanspruchungen, wie sie z.B. im HCF-Bereich auftreten, ein negativer Einfluss von Wasserstoff festzustellen ist, ist derzeit nicht untersucht.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben den Projektpartnern wurde bezüglich der Schweißbarkeitsuntersuchungen und Probenfertigung planmäßig mit der Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) München zusammengearbeitet, sowie das Kaltziehen des Stahles W24 als zusätzlicher Umfang bei der Fa. Einsal durchgeführt.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Ergebnis, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.1 TP 1 Anforderungsanalyse

1.1.1 AP 1.2 Lastannahmen

In Zusammenarbeit mit Fa. Bosch wurden durch BMW die Anforderungen für Hochdruck-Komponenten, wie z.B. Absperrventile und Druckregler, definiert. Der Nenndruck im Hochdruck-Tank liegt bei 700 bar. Lastzyklen ergeben sich durch das Betanken und Leeren des Tanks. Die Auslegung erfolgt derzeit nach Normen. Darin sind 5.000 Tankzyklen ($\Delta p = p_{\text{nenn}}$) und 50.000 Arbeitszyklen ($\Delta p = 1/2 p_{\text{nenn}}$) nachzuweisen. Die Spannungsanalysen erfolgen mit FEM linear-elastisch. Zusätzlich werden elasto-plastische Simulationen für verschiedene Drücke einschließlich Berstdruck durchgeführt.

Hochbeanspruchte Stellen liegen an Bohrungsverschneidungen und gestuften Bohrungen vor. Weitere hochbeanspruchte Stellen ergeben sich an Bauteilverbindungen, die mittels Gewinde oder Schrumpfsitz realisiert werden.

Geometrische Kerben werden durch gekerbte Proben gut abgebildet. Im Projekt MatFuel wurden unterschiedlich scharf gegerbte Proben geprüft. Die Kt2-Probe (Spannungserhöhung an der Kerbe um Faktor $K_t=2$) bildet z.B. die Kerbschärfe der Bohrungsverschneidungen und die Kt4-Probe (Kerbfaktor $K_t=4$) ein Gewinde zutreffend ab. Die Vergleichbarkeit der Beanspruchungen an Bauteilen und an Proben wird z.B. über den Spannungsgradient oder die Größe des hochbeanspruchten Volumens hergestellt.

Während Lastzustände, die durch Innendruck hervorgerufen werden, typischerweise ein Lastverhältnis $R = \text{Unterlast} / \text{Oberlast} = 0$ aufweisen, liegen beim Schrumpfverband im äußeren Bauteil bereits im lastfreien Zustand Zugbeanspruchungen vor. Unter Innendruckbelastung erhöhen sich die Zugbeanspruchungen. Damit liegt ein Lastverhältnis $R > 0$ vor. Diese Beanspruchung des Schrumpfverbandes kann also durch Wöhlerversuche im LCF-Bereich bei einem erhöhten R-Verhältnis (z.B. $R=0,5$) realisiert werden.

In MatFuel wurden statische und dynamische Versuche an Kt2- und Kt4-Proben in Druckwasserstoff bei der MPA durchgeführt.

1.2 TP 3 Werkstoffprüfung

1.2.1 AP 3.3 Hochdruck-Wasserstoff (10 MPa) – Bewertung der Versuchsergebnisse
W24 lösungsgeglüht (+AT)

In Tab. 4 ist die chemische Zusammensetzung des Stahls W24 ersichtlich.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	N
0,047	0,115	12,67	0,021	0,005	17,60	7,93	0,231	2,64	0,147	0,035

Tab. 4: Chemische Zusammensetzung W24 (Ist-Analyse)

Aufgrund des gewählten Schmiedeverfahrens zur Herstellung der Stäbe (D=44mm im ungeschälten Zustand) ergaben sich Korngrößenunterschiede über den Stabquerschnitt. Die Korngröße schwankt lokal zwischen G=3 bis 7 (Abb. 2).

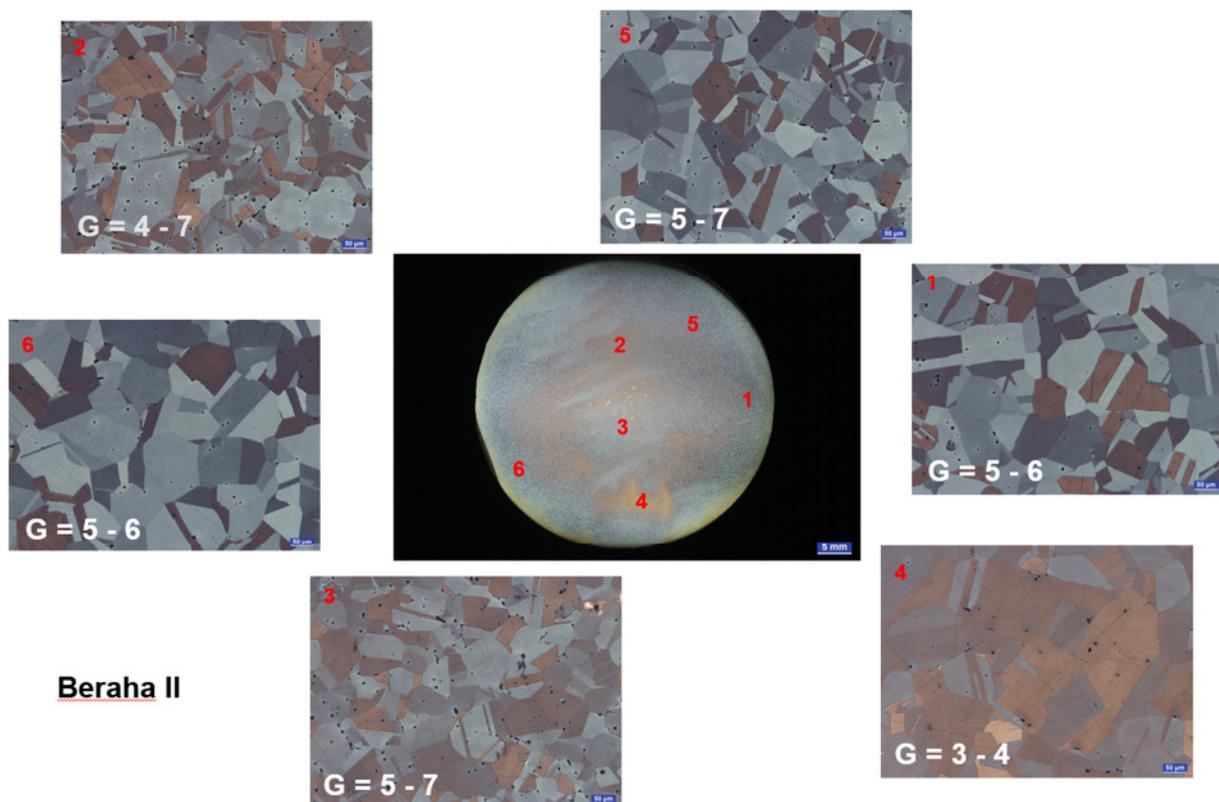


Abb. 2: Korngrößenbestimmung W24 über den Stabquerschnitt

Die statischen und dynamischen Versuche (kraft geregelt) am neuentwickelten austenitischen Stahl W24 +AT in Hochdruck-Wasserstoff wurden an der MPA durchgeführt. In Tab. 5 sind die im quasi-statischen Zugversuche bei -50°C ermittelten mechanischen Eigenschaften aufgeführt (Probengeometrie: B6x30 DIN 50125). Die relative Brucheinschnürung ($Z_{\text{H}_2}/Z_{\text{He}}$) als Maß für die Wasserstoffversprödung im Zugversuch beträgt 101% und bestätigt somit den Erfolg des Legierungskonzeptes aus dem Projekt HYDEE.

Versuchs-Nr.	Prüf-temp. (°C)	Prüf-Medium	Druck (MPa)	Prüf-gesch. (mm/min)	Proben-art	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	RRA (*) (%)
24A17	-50°C	He	1	0,1	glatt	407	658	70,4	78,7	101
4B2			1	0,1	glatt	427	660	66,1	81,1	
Mittelwert:					417	659	68,3	79,9		
24A18	-50°C	H2	10	0,1	glatt	459	682	52,0	79,8	
4B3			10	0,1	glatt	443	656	60,5	80,8	
Mittelwert:					451	669	56,3	80,3		

(*) RRA = Relative Reduction of Area = $Z_{H_2} / Z_{He} \times 100\%$

Tab. 5: Mechanische Kennwerte für den Stahl W24 +AT, ermittelt im quasi-statischen Zugversuch

Auch bei der Analyse der Zugproben im Rasterelektronenmikroskop konnte keine Wasserstoffversprödung festgestellt werden. Die in Wasserstoff geprüfte Zugprobe 4B3 weist bei sehr großer Brucheinschnürung keine Oberflächenrisse und auch keine versprödeten Bruchbereiche auf (Abb. 3b, 4b, 5b).

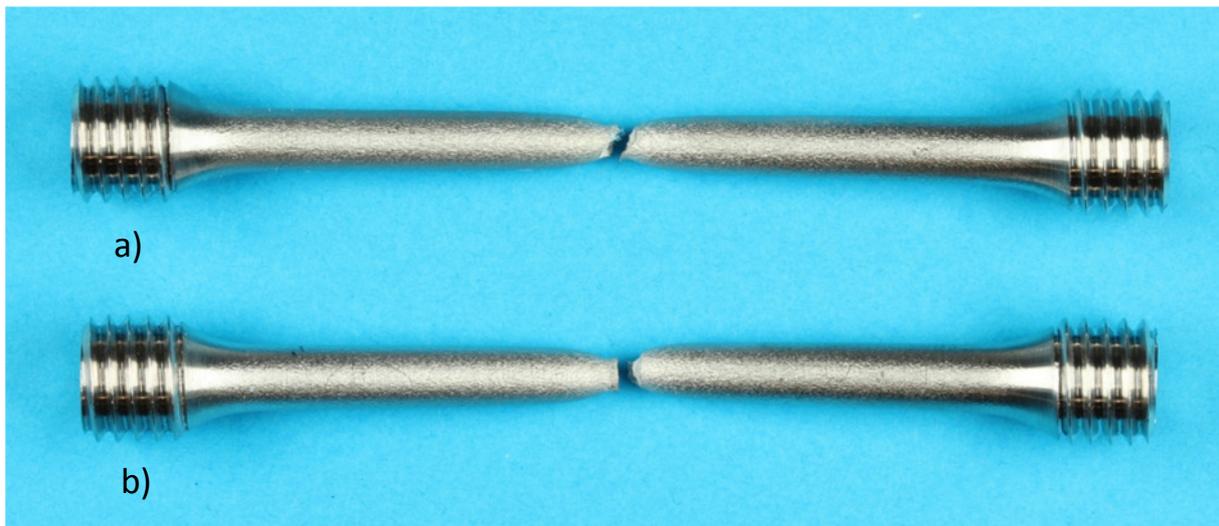


Abb. 3: Zugproben W24 +AT (Prüf-temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

- a) Probe 4B2 geprüft in Helium
- b) Probe 4B3 geprüft in Wasserstoff

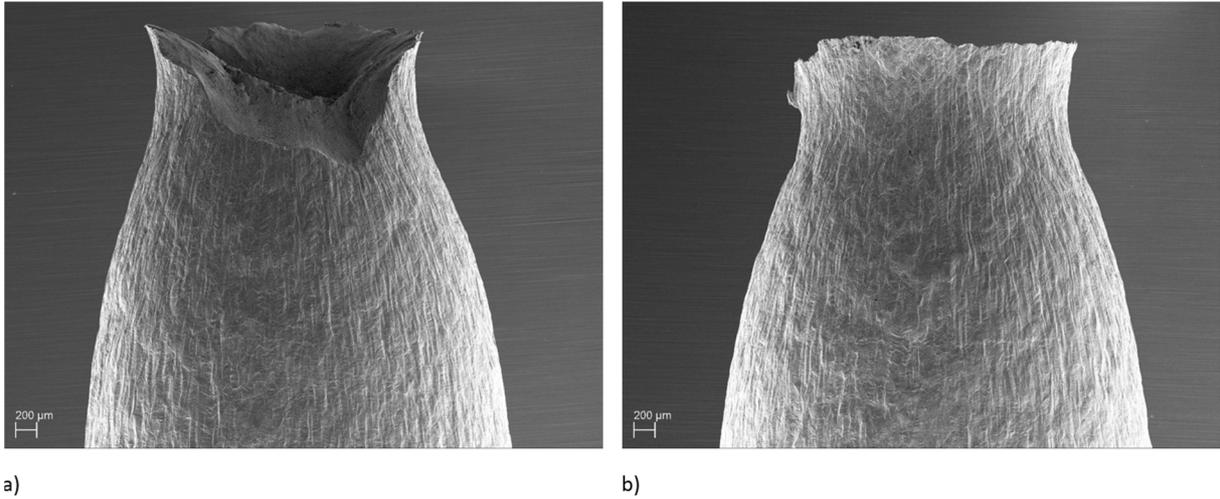
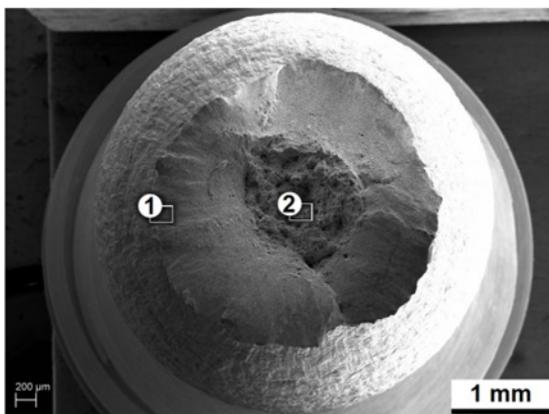
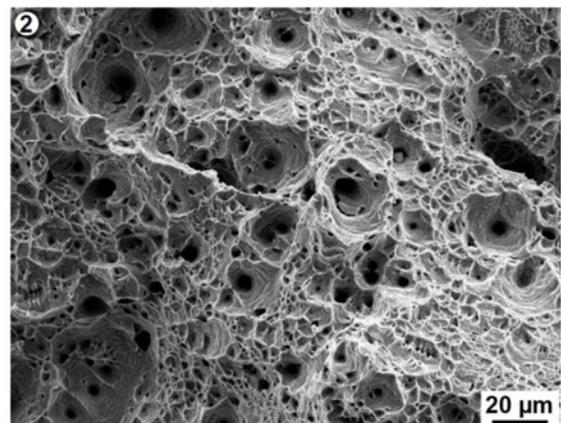
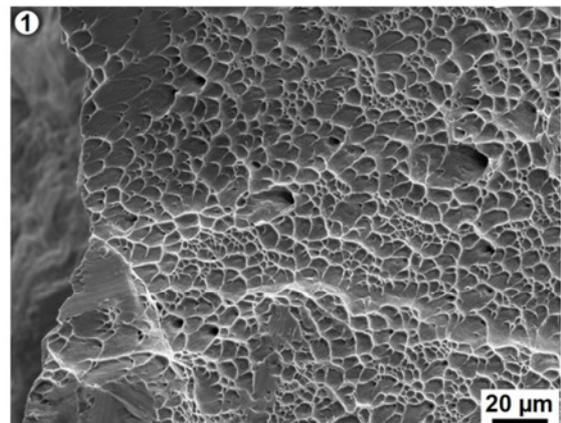
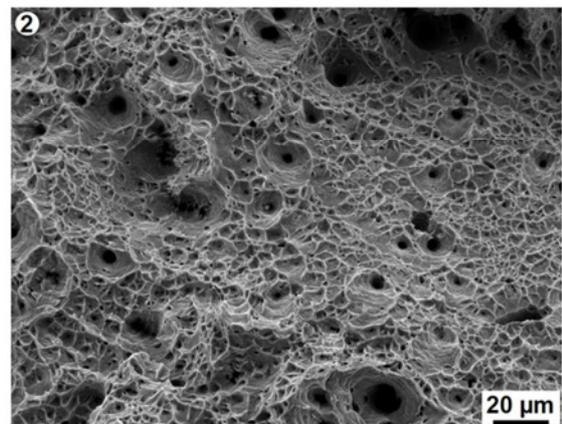
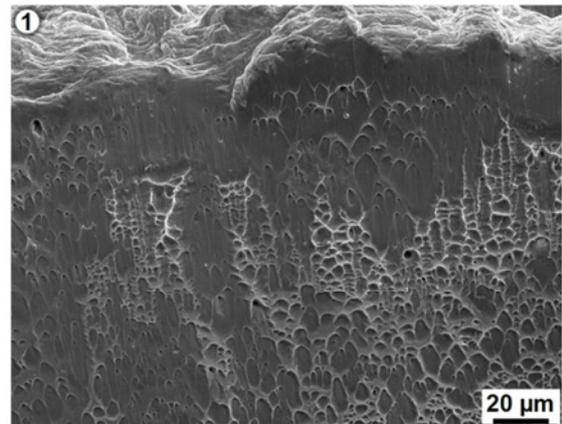
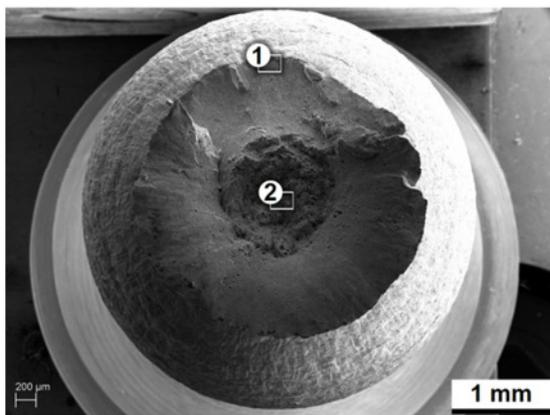


Abb. 4: Einschnürungsbereich der Zugproben W24 +AT
(Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):
a) Probe 4B2 geprüft in Helium
b) Probe 4B3 geprüft in Wasserstoff



a)





b)

Abb. 5: Bruchflächen der Zugproben W24 +AT (Prüftemp.: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

- a) Probe 4B2 geprüft in Helium
- b) Probe 4B3 geprüft in Wasserstoff

Das Gefüge vom W24 im lösungsgeglühten Ausgangszustand ist austenitisch mit zeilenförmig angeordnetem Deltaferrit (Abb. 6a). Während des Zugversuchs kommt es trotz der sehr hohen plastischen Verformung zu keiner signifikanten Bildung von Umformmartensit im Bereich der Gleichmaßdehnung. Typisch für eine austenitische Gefügestruktur werden bei starker Umformung vieler Gleitbänder je nach Kornorientierung aktiviert (Abb. 6b).

Die Härte erreicht im Bereich der Gleichmaßdehnung ca. 310 HV30 und liegt damit um ca. 135 HV30 über der vom lösungsgeglühten Ausgangszustand (Abb. 7).

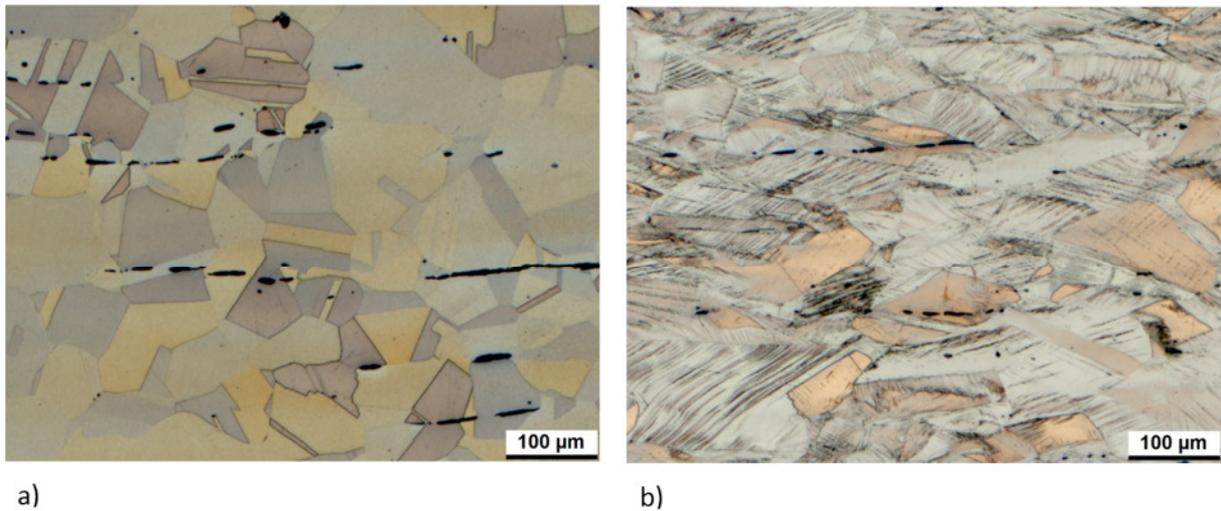


Abb. 6: Gefüge W24 im Längsschliff (Ätzmittel: Beraha II)

a) lösungsgeglühter Ausgangszustand (+AT)

b) Zustand nach dem Zugversuch im Bereich der Gleichmaßdehnung (Probe 4B2)

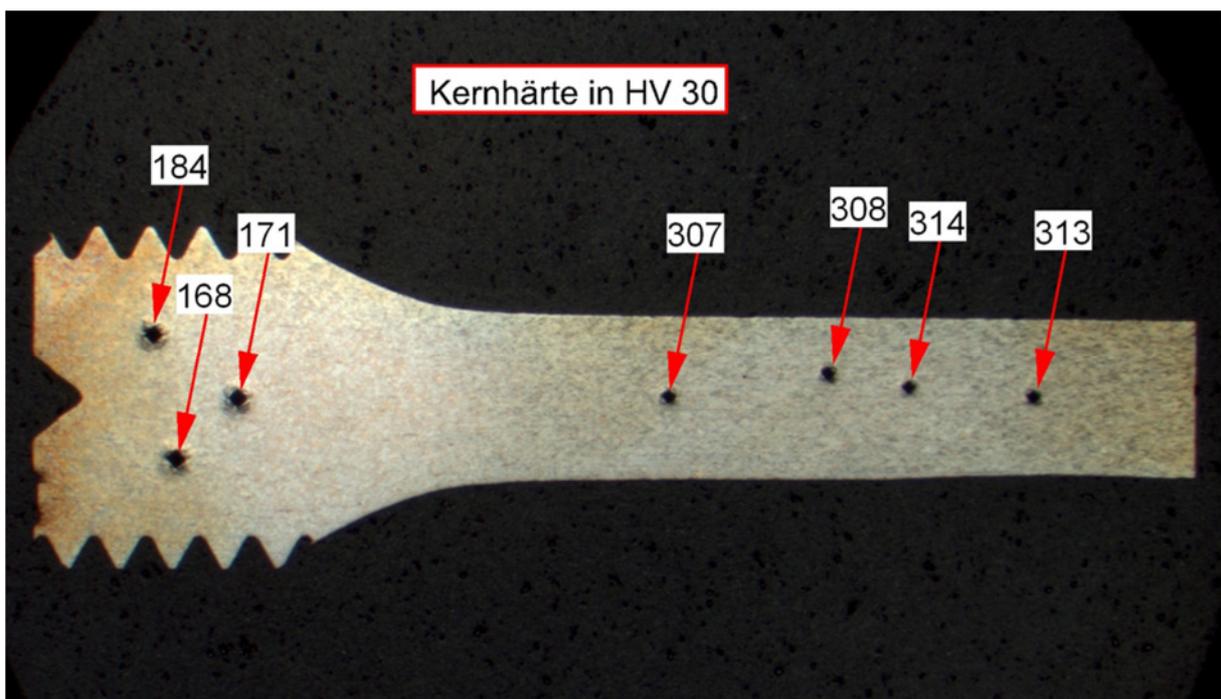


Abb. 7: Makroschliff W24 +AT nach dem Zugversuch (Probe 4B2) mit Härtewerte im Bereich der Einspannung (=Ausgangszustand) und im Bereich der Gleichmaßdehnung

Für die Ermittlung der dynamischen Festigkeit kamen Proben mit folgender Geometrie zur Anwendung (Abb. 8).

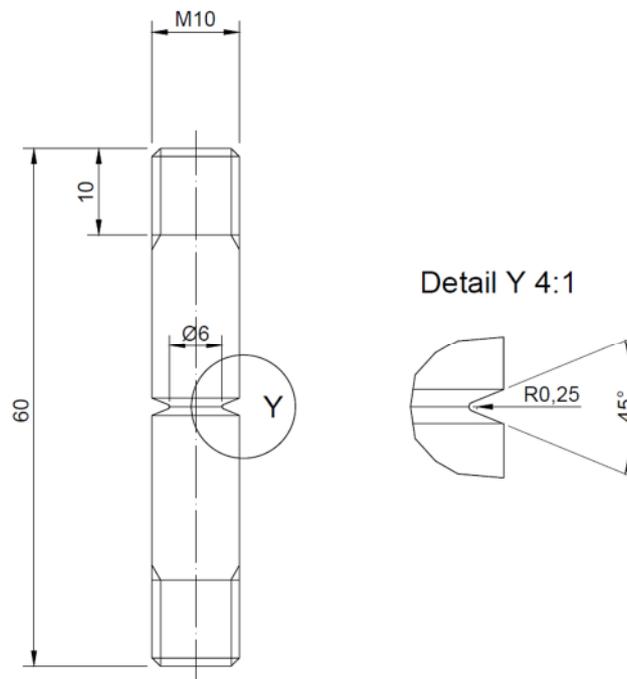


Abb. 8: Probengeometrie für die Ermittlung der dynamischen Festigkeit

Bei den dynamischen Versuchen vom W24 +AT im Bereich der Zeitfestigkeit wurden in Druckwasserstoff etwas geringere Bruchschwingspiele erreicht (Abb. 9). Der Unterschied beträgt ca. 15% bezogen auf die Spannungsamplitude.

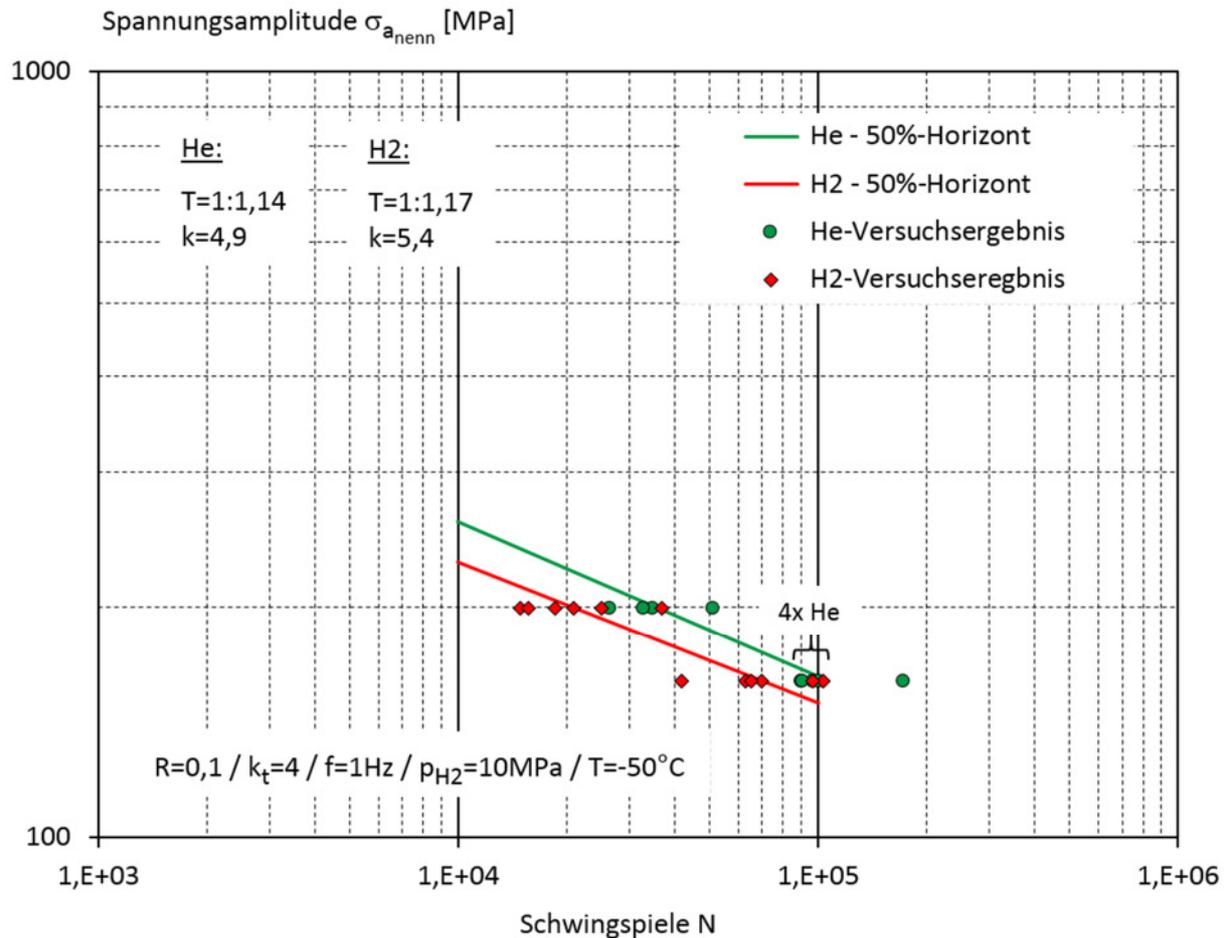
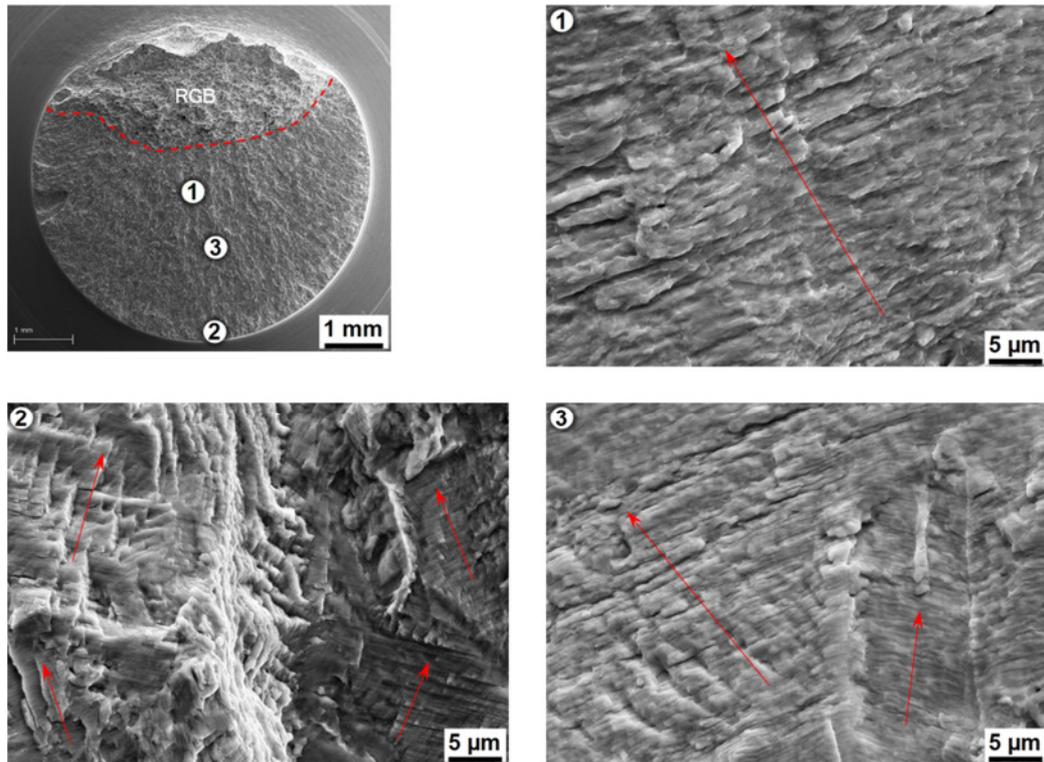


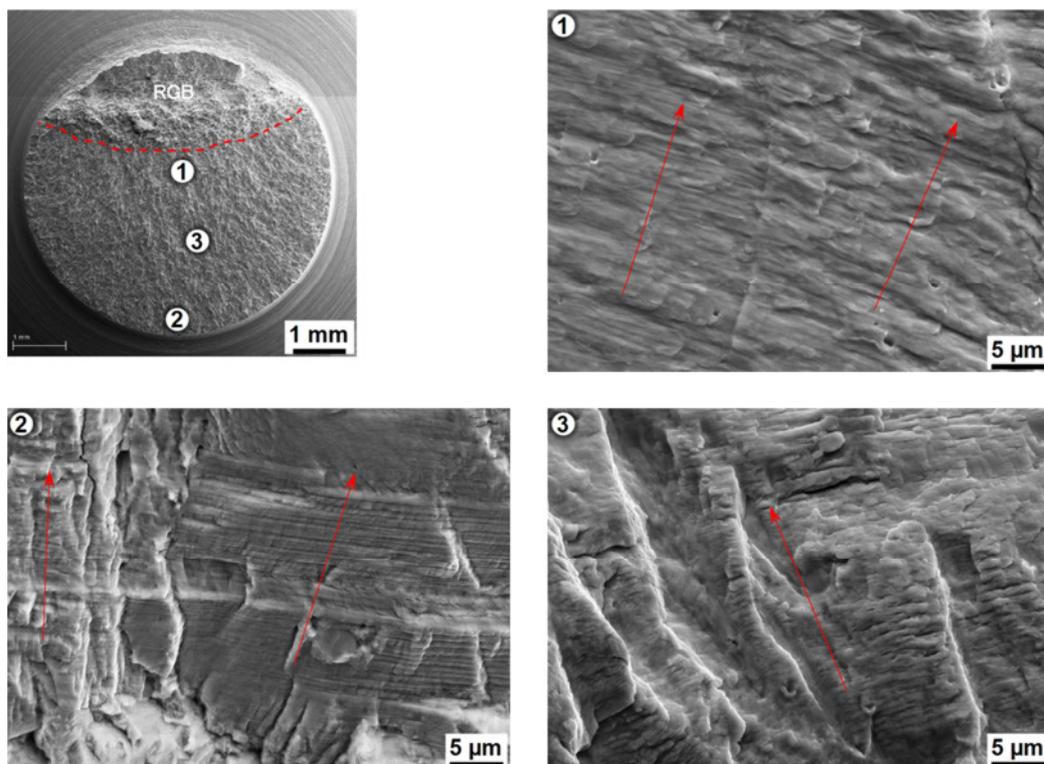
Abb. 9: Wöhlerdiagramm für den Stahl W24 +AT, geprüft in Wasserstoff und Helium (Referenz)

Bei der Bruchanalyse von Proben mit unterschiedlicher Bruchschwingspiele auf einem Lastniveau wurden keine Unterschiede zwischen der in Helium und Wasserstoff geprüften Probe festgestellt. Auch die in Druckwasserstoff geprüfte Probe mit der geringsten Bruchschwingspielzahl zeigt unmittelbar am Bruchansatz ausgeprägte Schwinglinien (Bild 10b). Hinweise auf einen Wasserstoffeinfluss sind nicht feststellbar.

Zugschwellproben mit unterschiedlicher Bruchlastspielzahl geprüft in Helium bzw. Wasserstoff weisen keinen signifikanten Korngrößenunterschied im Bruchflächenbereich auf (Abb. 11). Die Korngröße G nach DIN EN ISO 643 beträgt ca. 4 – 6, was einem mittleren Korndurchmesser von ca. 44 - 88 μm entspricht. Zu beachten ist dabei, dass diese Korngrößenbestimmung im Querschleiff erfolgte und keine Kornstreckung berücksichtigt.



a)

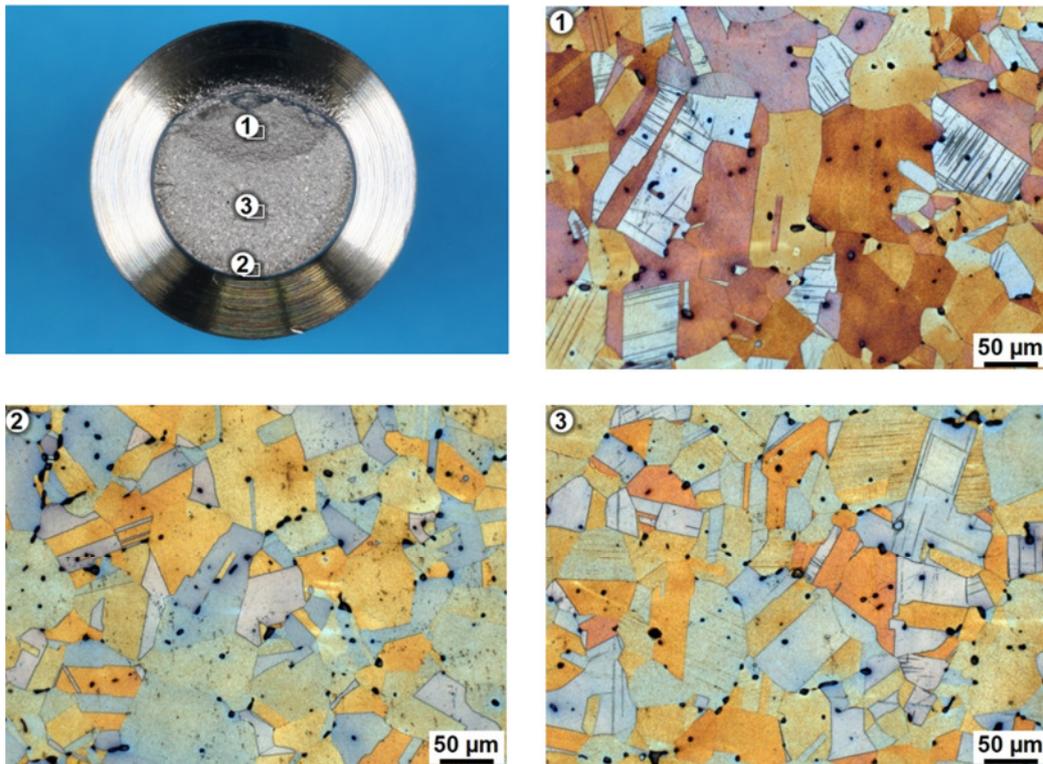


b)

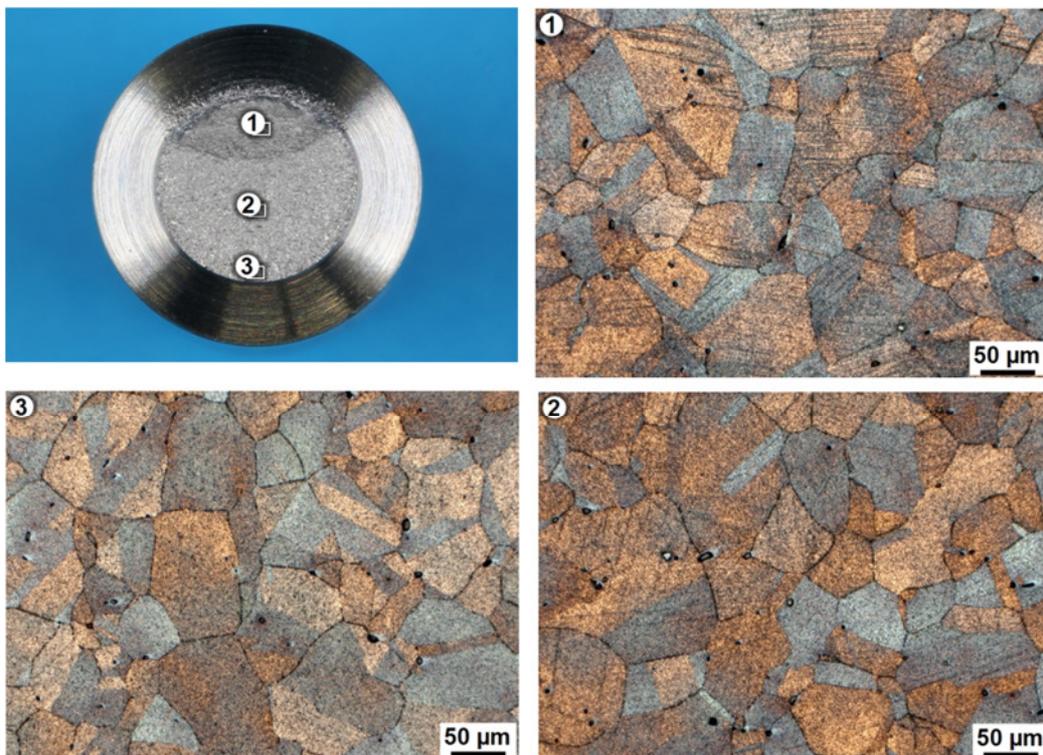
Abb. 10: Bruchflächen der Zugschwellproben W24 +AT (Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

a) Probe 24A13 geprüft in Helium mit $N_B = 100.391$ LW bei $\sigma_a = 160$ MPa

b) Probe 4C11 geprüft in Wasserstoff mit $N_B = 41.719$ LW bei $\sigma_a = 160$ MPa



a)



b)

Abb. 11: Gefüge von Zugschwellproben W24 +AT im Querschliff unmittelbar unterhalb der Bruchfläche (Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa) (Ätzmittel: Beraha II):

a) Probe 24A13 geprüft in Helium mit $N_B = 100.391$ LW bei $\sigma_a = 160$ MPa

b) Probe 4C11 geprüft in Wasserstoff mit $N_B = 41.719$ LW bei $\sigma_a = 160$ MPa

1.2.2 AP 3.3 Hochdruck-Wasserstoff (10 MPa) – Bewertung der Versuchsergebnisse W24 kaltverfestigt (+C)

Im Pkt. 6.3.1 ist die Kaltverfestigung des Stahls W24 beschrieben. Die statischen und dynamischen Versuche (kraft geregelt) vom Stahl W24 +C (Bund/FA: FC12160777) in Hochdruck-Wasserstoff wurden an der MPA durchgeführt. In Tab. 6 sind die im quasi-statischen Zugversuch bei -50°C ermittelten mechanischen Eigenschaften aufgeführt (Probengeometrie: B6x30 DIN 50125). Wie beim lösungsgeglühten Zustand ist auch nach dem Kaltverfestigen keine Wasserstoffversprödung zu erkennen. Die relative Brucheinschnürung beträgt 100% und bestätigt, dass wie beim lösungsgeglühten Zustand auch nach einer Kaltverfestigung keine Wasserstoffversprödung vorliegt.

Versuchs-Nr.	Prüf-temp. (°C)	Prüf-Medium	Druck (MPa)	Prüf-gesch. (mm/min)	Proben-art	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	RRA (*) (%)
41.4	-50°C	He	1	0,1	glatt	837	931	31,4	71,9	100
41.8			1	0,1	glatt	854	940	29,7	71,2	
Mittelwert:					846	936	30,6	71,6		
41.1	-50°C	H2	10	0,1	glatt	818	926	29,9	71,7	
41.5			10	0,1	glatt	834	930	31,7	71,5	
Mittelwert:					826	928	30,8	71,6		

(*) RRA = Relative Reduction of Area = $Z_{H_2} / Z_{He} \times 100\%$

Tab. 6: Mechanische Kennwerte für den Stahl W24 +C, ermittelt im quasi-statischen Zugversuch

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Zugproben lassen ebenfalls keinen Wasserstoffeinfluss erkennen (Abb. 12b, 13b, 14b).

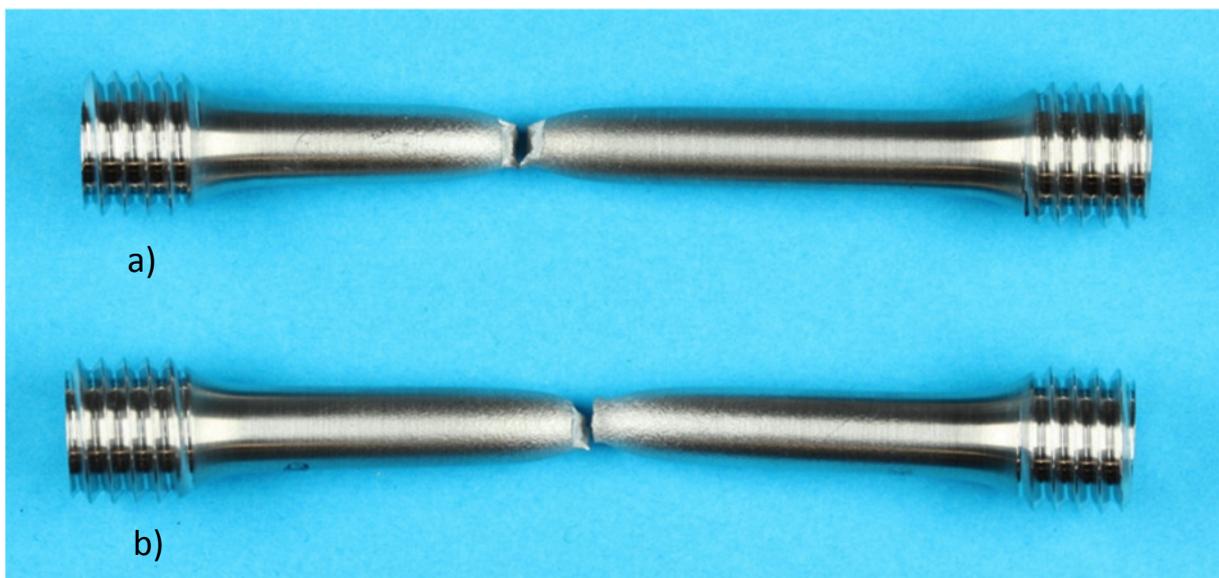


Abb. 12: Zugproben W24 +C (Prüf-temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

- a) Probe 41.8 geprüft in Helium
- b) Probe 41.1 geprüft in Wasserstoff

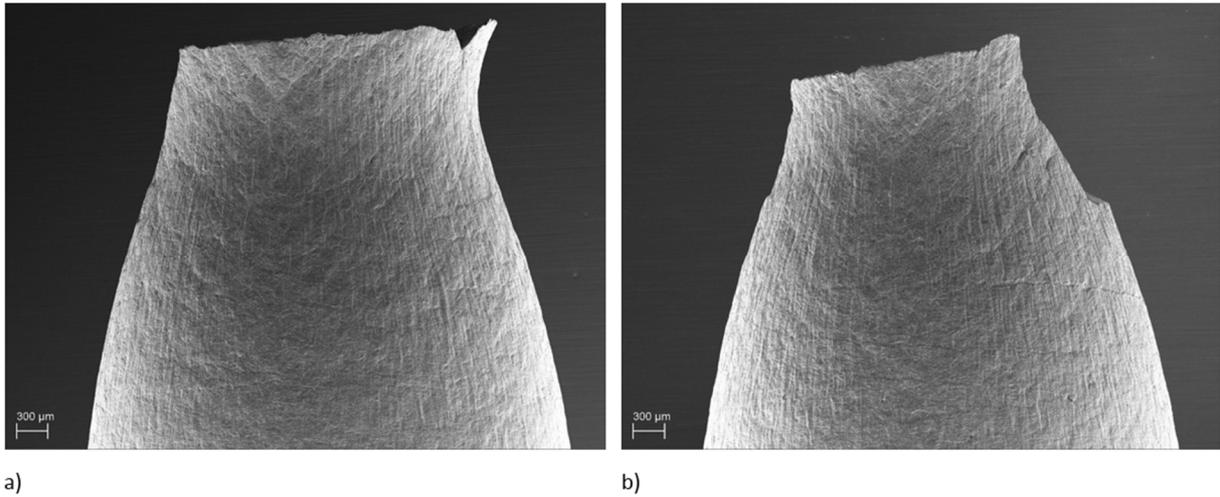
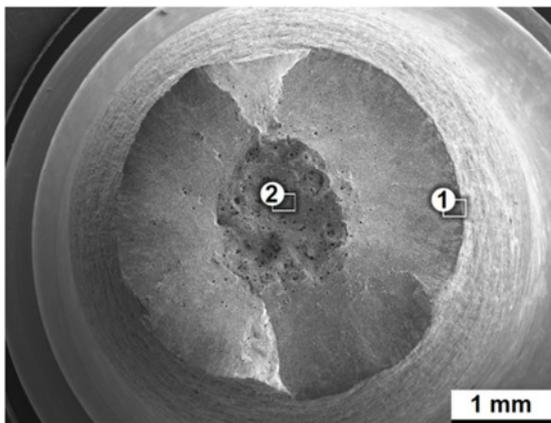
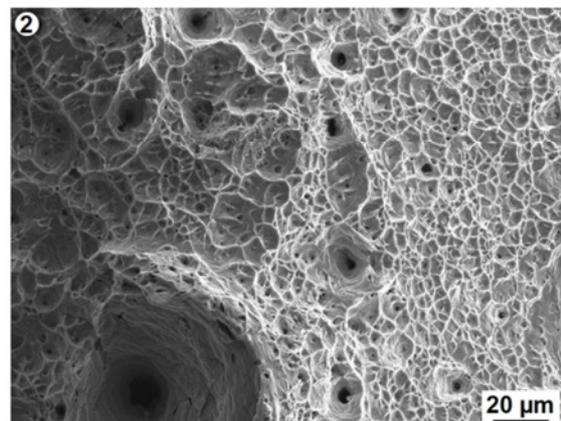
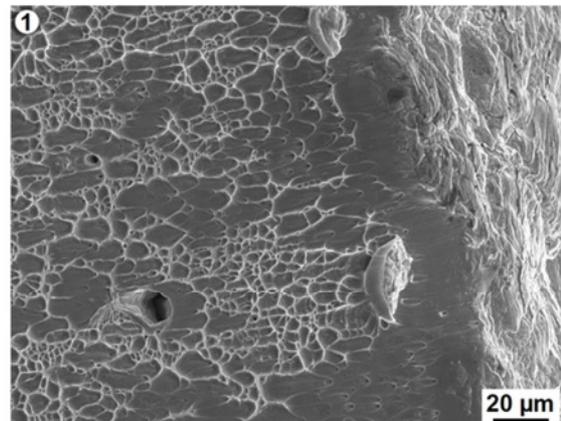
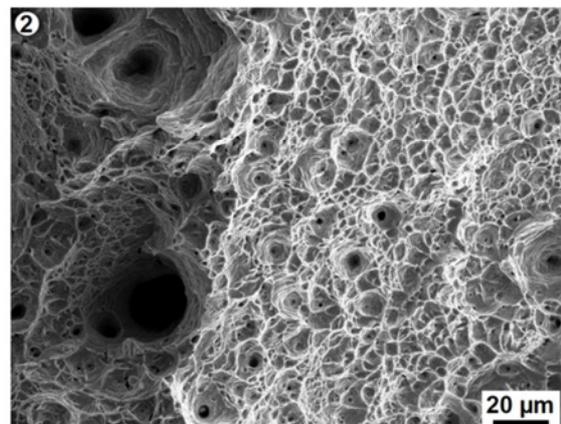
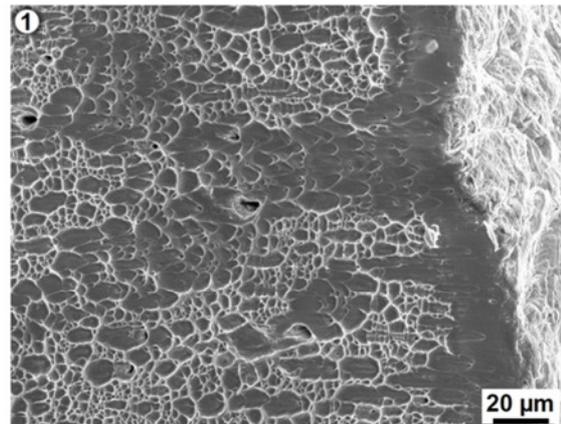
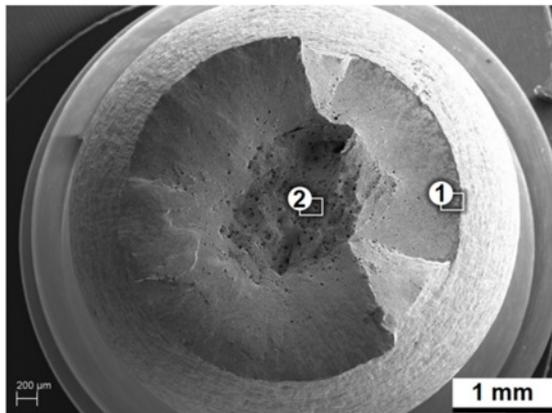


Abb. 13: Brucheinschnürung der Zugproben W24 +C
(Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):
a) Probe 41.8 geprüft in Helium
b) Probe 41.1 geprüft in Wasserstoff



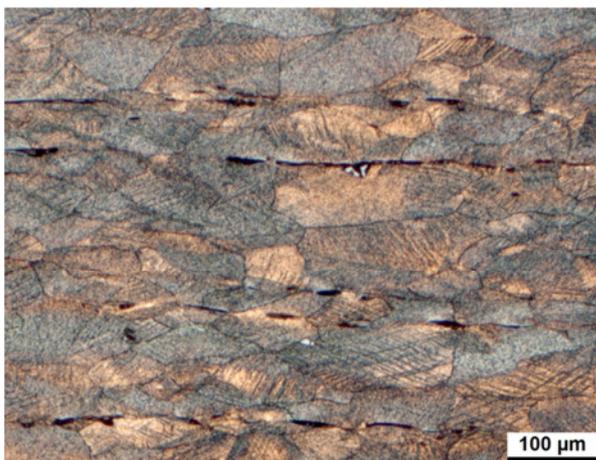
a)





b)

Abb. 14: Bruchflächen der Zugproben W24 +C (Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):
 a) Probe 41.8 geprüft in Helium
 b) Probe 41.1 geprüft in Wasserstoff



a)



b)

Abb. 15: Gefüge W24 im Längsschliff (Ätzmittel: Beraha II)

a) kaltverfestigter Ausgangszustand (+C)

b) Zustand nach dem Zugversuch im Bereich der Gleichmaßdehnung (Probe 41.8)

Die Härte erreicht im Bereich der Gleichmaßdehnung ca. 321 HV30 und liegt damit um ca. 30 HV30 über der vom kaltverfestigten Ausgangszustand (Abb. 16).

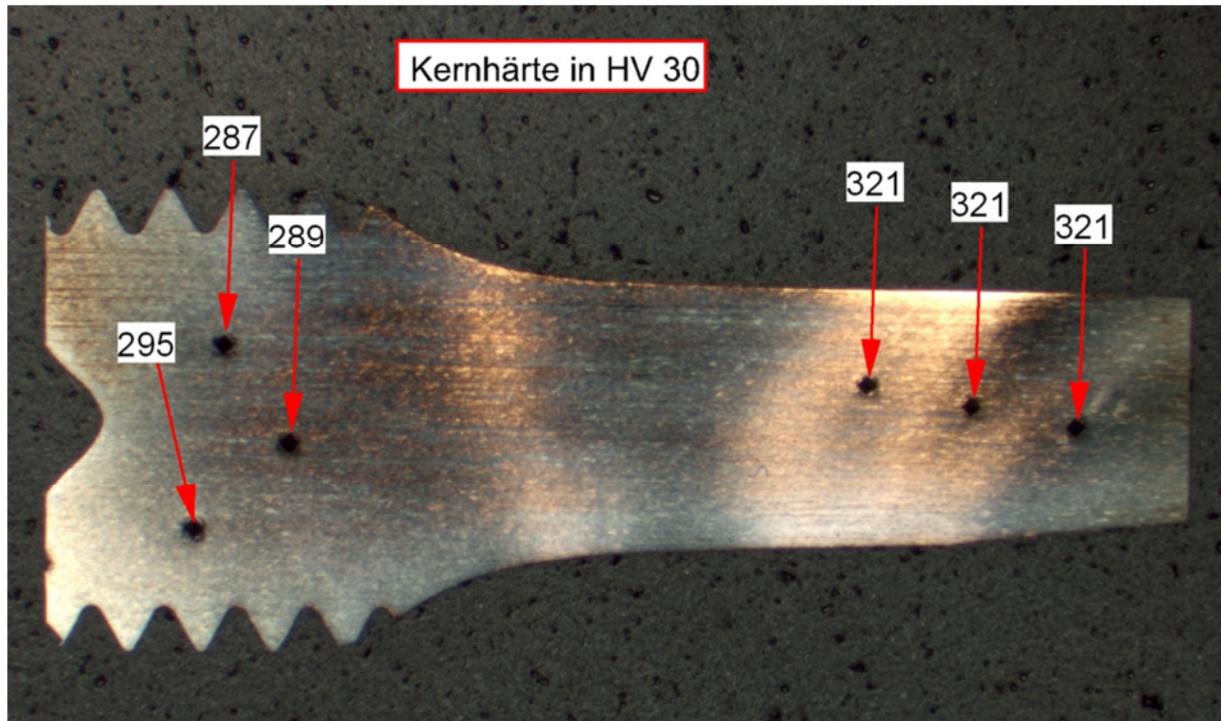


Abb. 16: Makroschliff W24 +C nach dem Zugversuch (Probe 41.8) mit Härtewerte im Bereich der Einspannung und der Gleichmaßdehnung

Für die Ermittlung der dynamischen Festigkeit wurde ebenfalls die in Abb.8 dargestellte Probenform verwendet.

Bei den dynamischen Versuchen im Bereich der Zeitfestigkeit ist im Gegensatz zum lösungsgeglühten Zustand kein Wasserstoffeinfluss zu erkennen (Abb. 17).

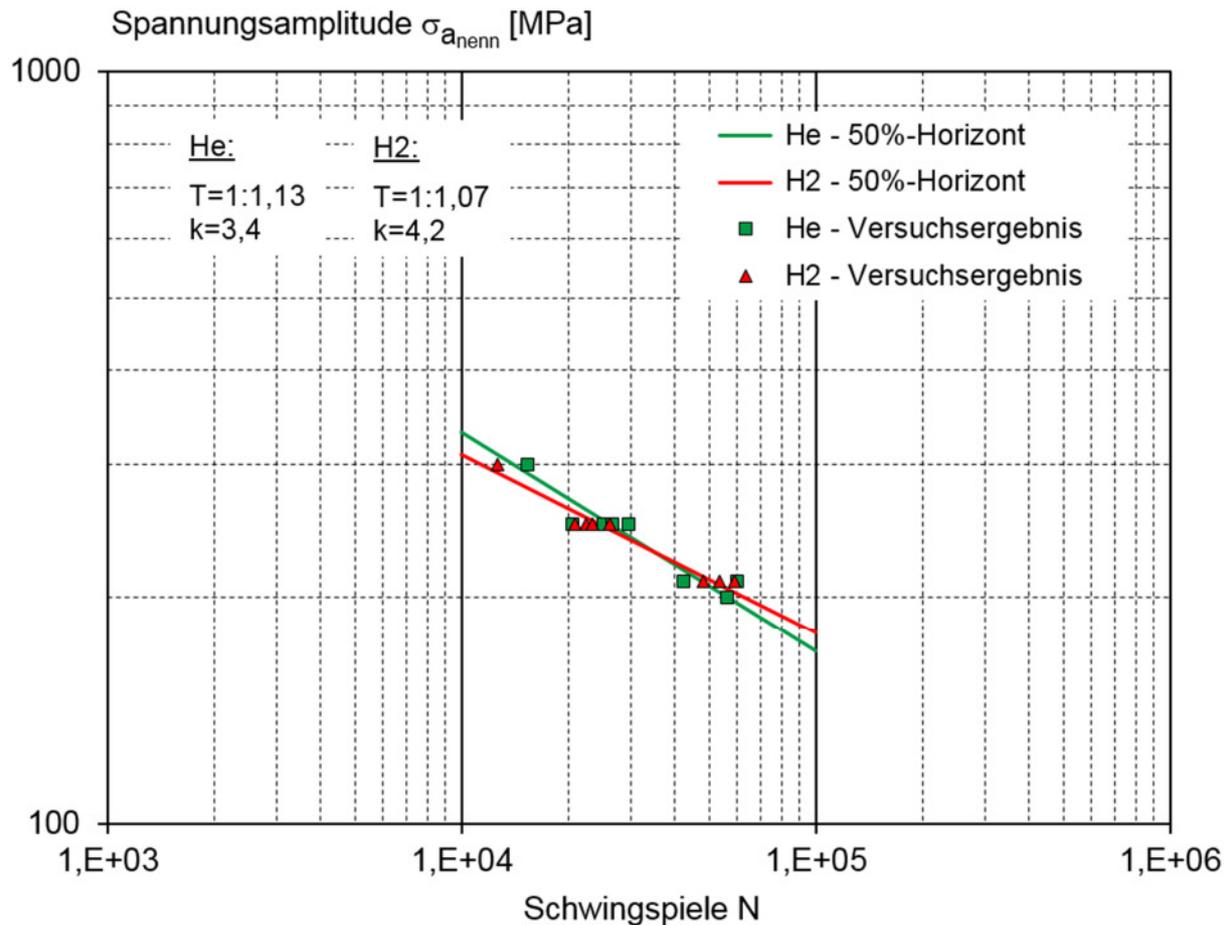
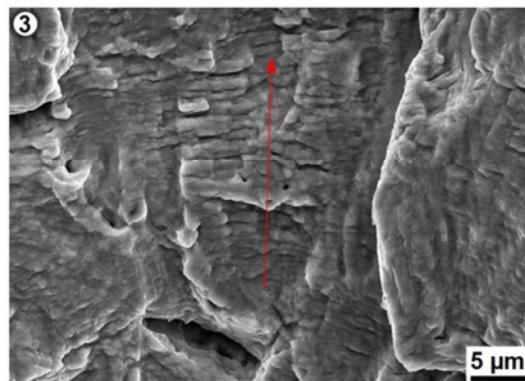
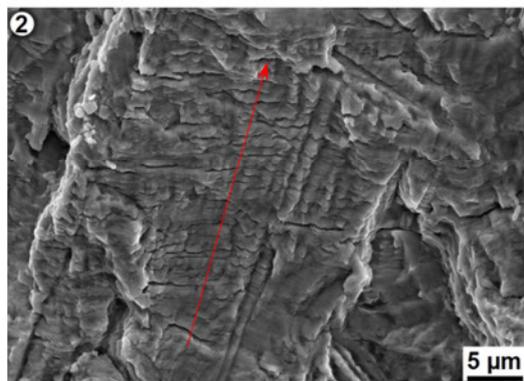
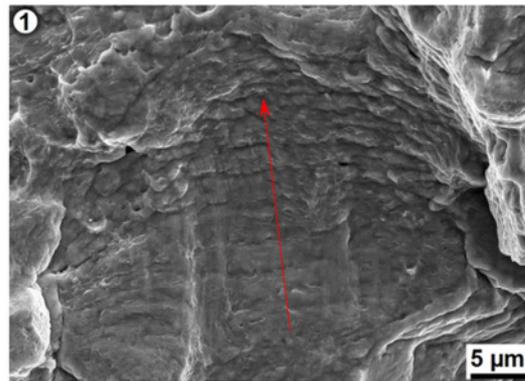
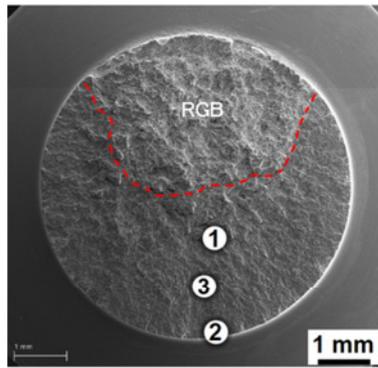


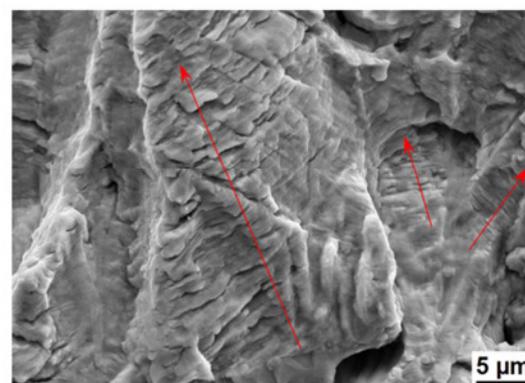
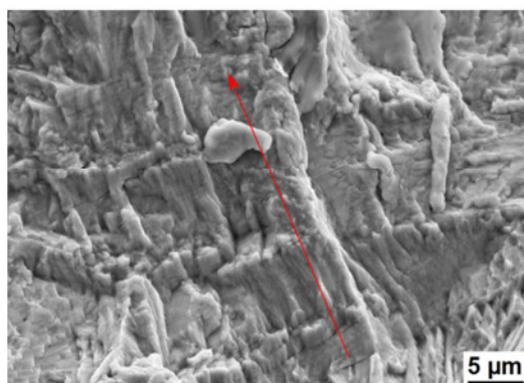
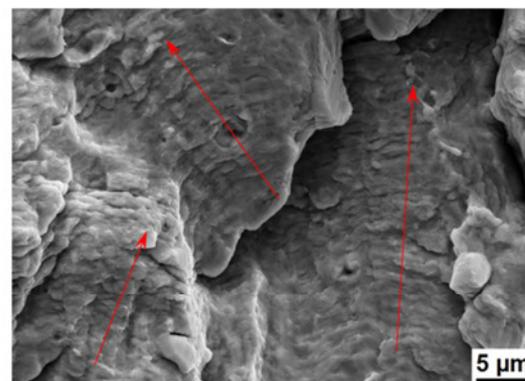
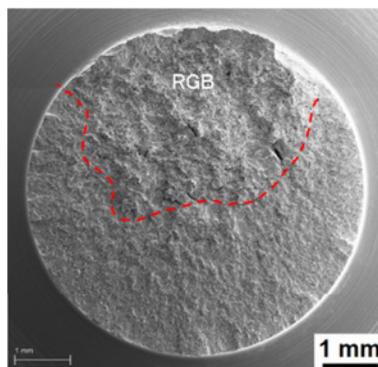
Abb. 17: Wöhlerdiagramm für den Stahl W24 +C, geprüft in Wasserstoff und Helium (Referenz)

Bei der Bruchanalyse von auf gleichem Lastniveau geprüften Proben wurden ebenfalls keine Unterschiede zwischen der in Helium und Wasserstoff gebrochenen Probe festgestellt (Bild 18). Anzeichen einer Wasserstoffversprödung sind folglich auch hier nicht vorhanden.

Beide Proben weisen keinen Korngrößenunterschied im Bruchflächenbereich auf (Abb. 19). Die Korngröße G nach DIN EN ISO 643 beträgt ca. 4 – 6, was einem mittleren Korndurchmesser von ca. 44 - 88 μm entspricht. Zu beachten ist dabei, dass diese Korngrößenbestimmung im Querschliff erfolgte und keine Kornstreckung berücksichtigt.



a)

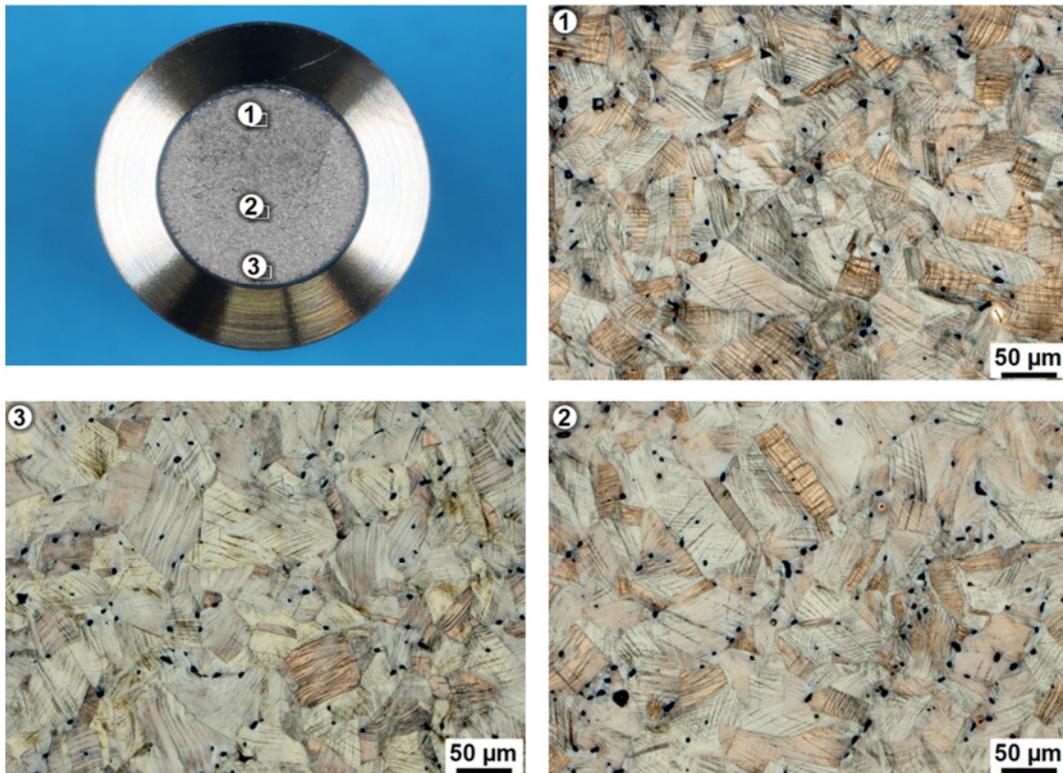


b)

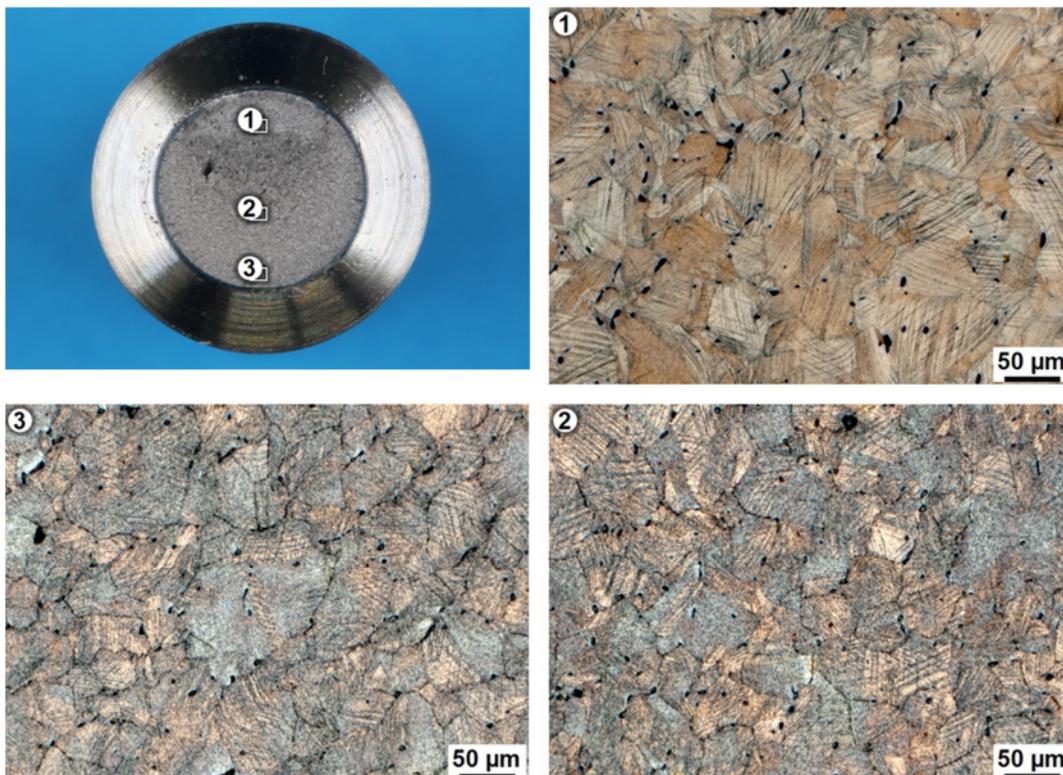
Abb. 18: Bruchflächen der Zugschwellproben W24 +AT (Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

a) Probe 41.23 geprüft in Helium mit $N_B = 26.529$ LW bei $\sigma_a = 250$ MPa

b) Probe 41.17 geprüft in Wasserstoff mit $N_B = 26.266$ LW bei $\sigma_a = 250$ MPa



a)



b)

Abb. 19: Gefüge von Zugschwellproben W24 +C im Querschliff unmittelbar unterhalb der Bruchfläche (Prüf­temperatur: -50°C; Wasserstoffdruck: 10 MPa) (Ätzmittel: Beraha II):
a) Probe 41.23 geprüft in Helium mit $N_B = 26.529$ LW bei $\sigma_a = 250$ MPa
b) Probe 41.17 geprüft in Wasserstoff mit $N_B = 26.266$ LW bei $\sigma_a = 250$ MPa

Ergebnisvergleich W24 in den Zuständen +AT und +C

Das Kaltziehen des Stahls W24 führte bei einer Prüftemperatur von -50°C zu einer Verdopplung der Streckgrenze bei einer Erhöhung des Streckgrenzenverhältnisses (SV) um ca. 40%. Die Bruchdehnung hat sich halbiert, wobei diese im kaltverfestigten Zustand mit ca. 30% auf weiterhin relativ hohem Niveau liegt. Die Brucheinschnürung hat sich mit Erhöhung der Festigkeiten nur um ca. 10% verringert. Der Ergebnisvergleich zwischen den Zuständen +AT und +C ist in Tab. 7 ersichtlich.

Zustand	Prüftemp. ($^{\circ}\text{C}$)	Prüf-Medium	Druck (MPa)	Prüfgesch. (mm/min)	Proben-art	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	SV (-)
+AT	-50°C	He	1	0,1	glatt	417	659	68,3	79,9	0,63
+C			1	0,1	glatt	846	936	30,6	71,6	0,90
+AT	-50°C	H2	10	0,1	glatt	451	669	56,3	80,3	0,67
+C			10	0,1	glatt	826	928	30,8	71,6	0,89

Tab. 7: Vergleich der bei -50°C ermittelten mechanischen Kennwerte (Mittelwerte) für den Stahl W24 in den Zuständen +AT und +C

Neben der höheren statischen Festigkeit wurde auch eine höhere dynamische Festigkeit im gekerbten Zustand unter Zugschwellbelastung bei -50°C erreicht (Abb. 20). Für keinen der beiden Werkstoffzustände konnten an Bruchflächen Anzeichen einer Wasserstoffversprödung nachgewiesen werden. Es sind jedoch weiterführende dynamische Untersuchungen insbesondere unter Berücksichtigung der Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck notwendig, um abschließend den Wasserstoffeinfluss auf die Lebensdauer bewerten zu können und Werkstoffkennwerte für die Berechnung zur Verfügung zu stellen. Dieser Schritt sollte insbesondere nach einer großtechnischen Herstellung unter Serienbedingungen (130t Charge, warmgewalzt) durchgeführt werden.

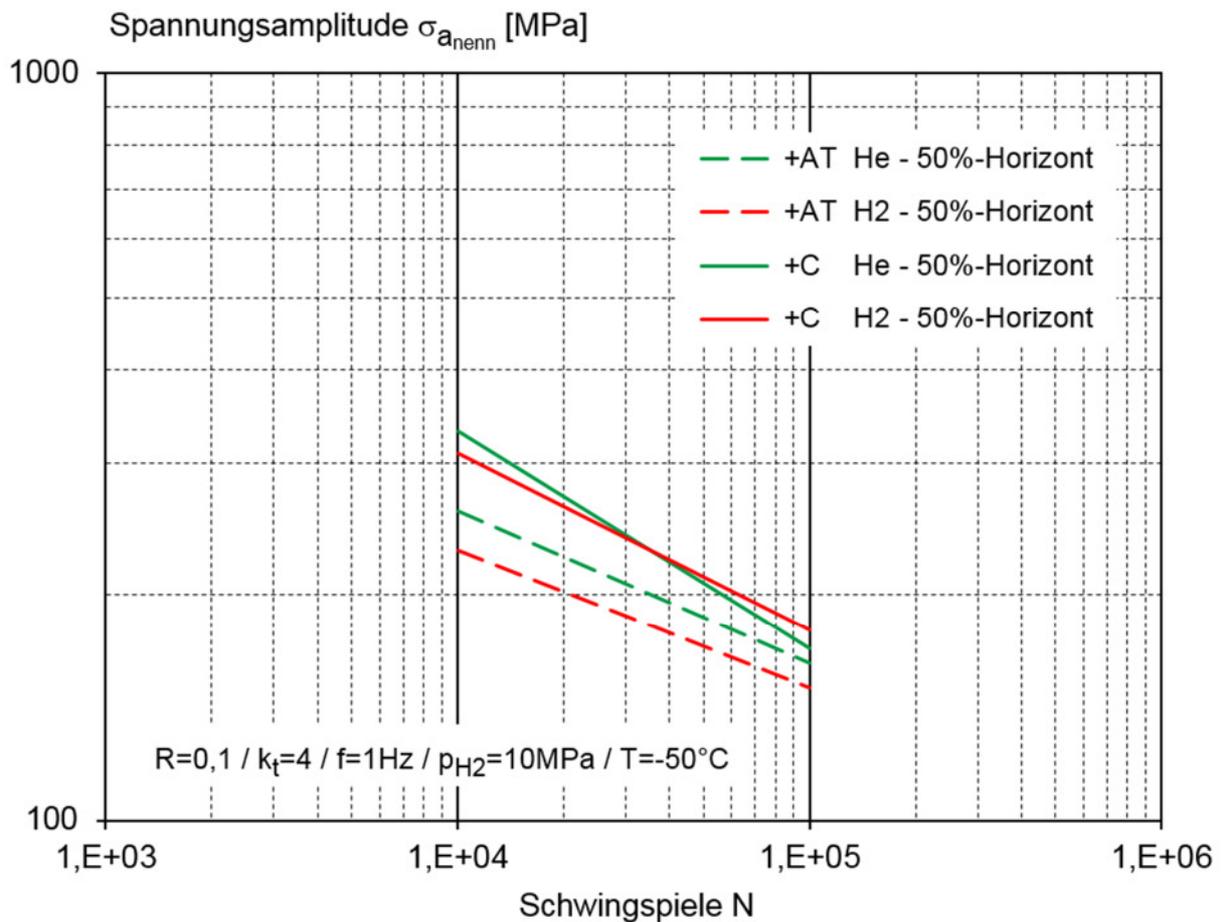


Abb. 20: Vergleich der Wöhler-Diagramme W24 in den Zuständen +AT und +C

1.2.3 AP 3.3 Hochdruck-Wasserstoff (10 MPa) – Bewertung der Versuchsergebnisse W24 +AT im geschweißten Zustand

WIG-Schweißung:

Die Herstellung WIG-geschweißter Proben ist im Abschnitt 6.3.2 beschrieben. Geklärt werden soll, ob sich bei statischer Beanspruchung die Bruchlage insbesondere in Druckwasserstoff in die Schweißnaht (SN), Schmelzlinie (SL), oder die Wärmeeinflusszone (WEZ) verlagert.

Die Zugversuche haben gezeigt, dass sich die Bruchlage im WIG geschweißten Zustand sowohl in Helium als auch in Wasserstoff weiterhin jeweils im Grundwerkstoff W24 +AT befindet (Abb. 21).

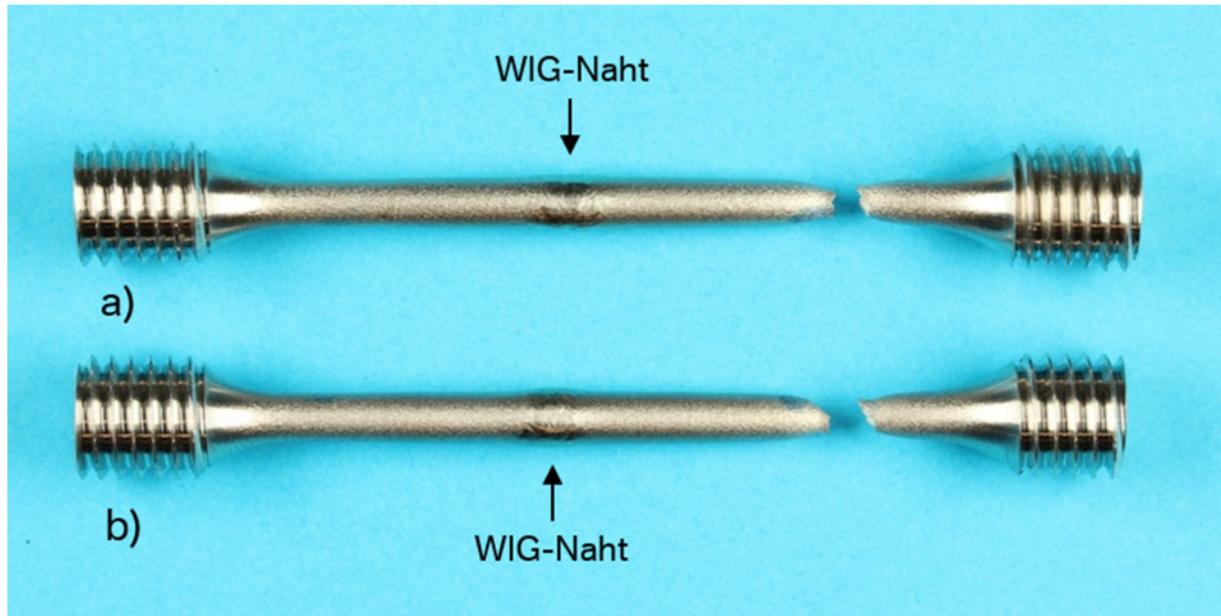


Abb. 21: Zugproben W24 +AT WIG-geschweißt (Prüf­temperatur: -50°C ; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

- a) Probe W24-W14 geprüft in Helium
- b) Probe W24-W12(1) geprüft in Wasserstoff

Laser-Schweißung:

Die Herstellung lasergeschweißter Proben ist im Abschnitt 6.3.2 beschrieben.

Auch bei den lasergeschweißten Proben führten die Zugversuche sowohl in Helium als auch in Wasserstoff bei fehlerfreier Lasernaht zu Bruchlagen im Grundwerkstoff W24 +AT (Abb. 22).

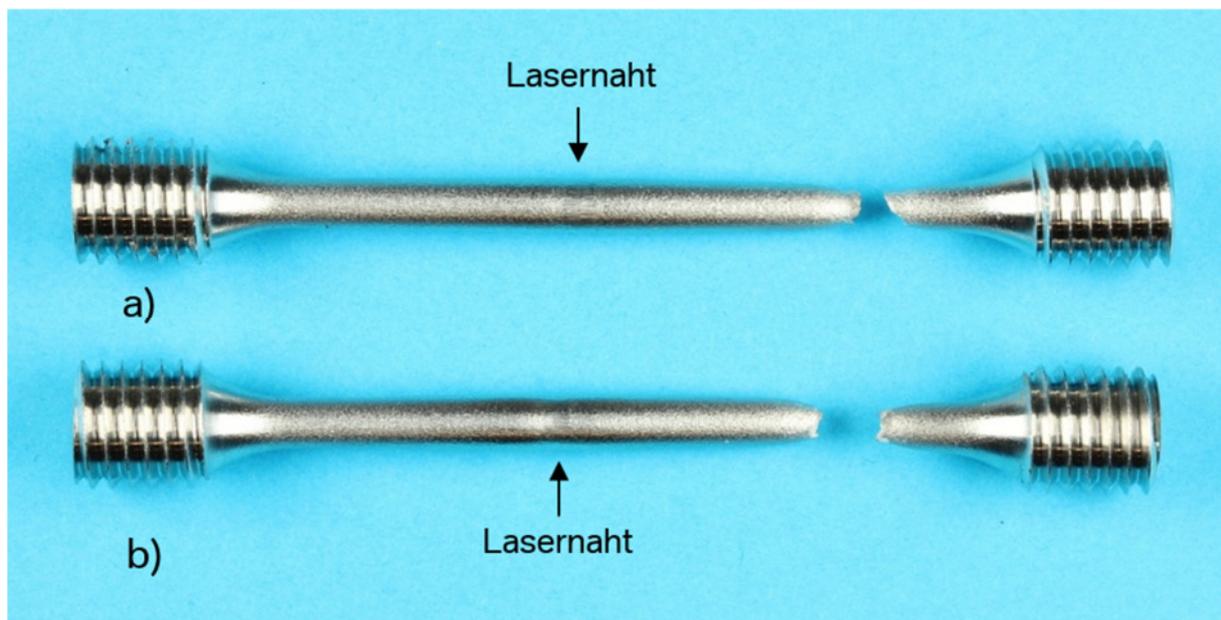


Abb. 22: Zugproben W24 +AT lasergeschweißt (Prüf­temperatur: -50°C ; Wasserstoffdruck: 10 MPa):

- a) Probe W24-L-35 geprüft in Helium
- b) Probe W24-L-33 geprüft in Wasserstoff

Vereinzelte Brüche in der Lasernaht sind auf Heißrisse zurückzuführen (Abb. 23). Aufgrund des dadurch verringerten Querschnitts hat sich medienunabhängig die Bruchlage in die Schweißnaht verlagert. Ein Wasserstoffeinfluss liegt nicht vor. Die Heißrisse belegen aber, dass die gewählten Parameter beim Laserschweißen nicht optimal waren (siehe Pkt. 6.3.2).

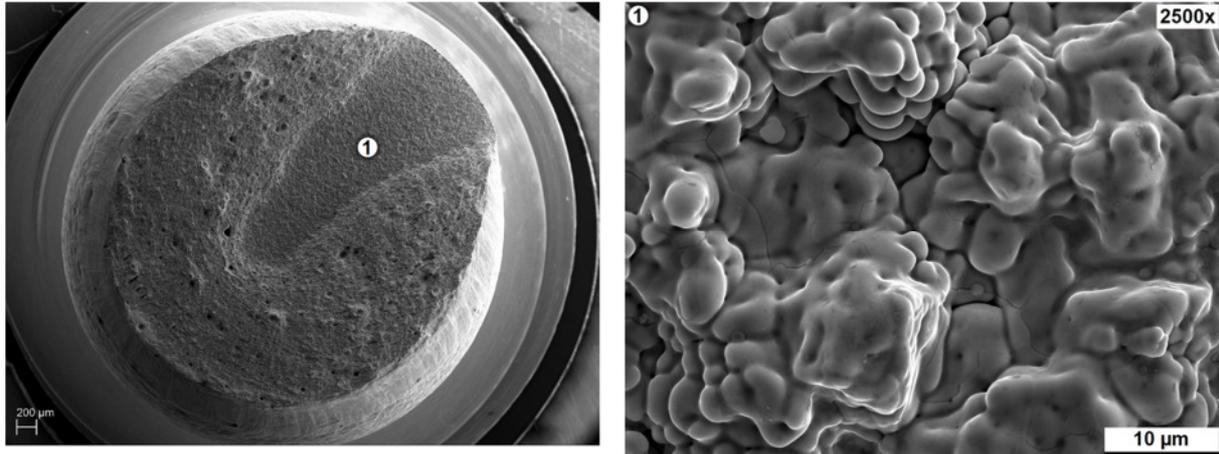


Abb. 23: Bruchfläche einer in der Lasernaht gebrochenen Zugprobe W24 +AT mit Heißriss (Schmelzstruktur)

1.3 TP 4 Werkstoffentwicklung

1.3.1 zusätzliches AP: Kaltziehen W24

Durch ein Kaltziehen sollte die Festigkeit des Stahls, insbesondere die Streckgrenze, gesteigert werden, um Bauteile für die Wasserstofftechnik gewichtsreduziert auslegen zu können. Die Auswirkung dieser Kaltverfestigung auf die Wasserstoffbeständigkeit des neuentwickelten Stahles W24 galt es in diesem zusätzlichen Arbeitspaket zu untersuchen.

Für das Kaltziehen, das bei der Fa. Einsal stattfand, wurden folgende Festigkeitsstufen als Ziel definiert:

Ausgangsmaterial:	geschälter Stabstahl im AT-Zustand 40 mm rund / 1x ca.3m Länge
Festigkeitsstufe 1:	Rm 800-900 MPa
Festigkeitsstufe 2:	Rm 1050-1150 MPa

Als Referenz diente der Stahl 1.4435 wie folgt:

Ausgangsmaterial:	geschälter Stabstahl im AT-Zustand 20 mm rund / 1x ca.3m Länge
Festigkeitsstufe 1:	Rm 800-900 MPa
Festigkeitsstufe 2:	Rm 1050-1150 MPa

Das Material wurde stufenweise einer Querschnittsreduzierung durch Kaltumformung unterzogen und hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften erprobt. Daraus ergaben sich Wertekollektive, die in Abhängigkeit der prozentualen Umformung aufgetragen sind (Abb. 24).

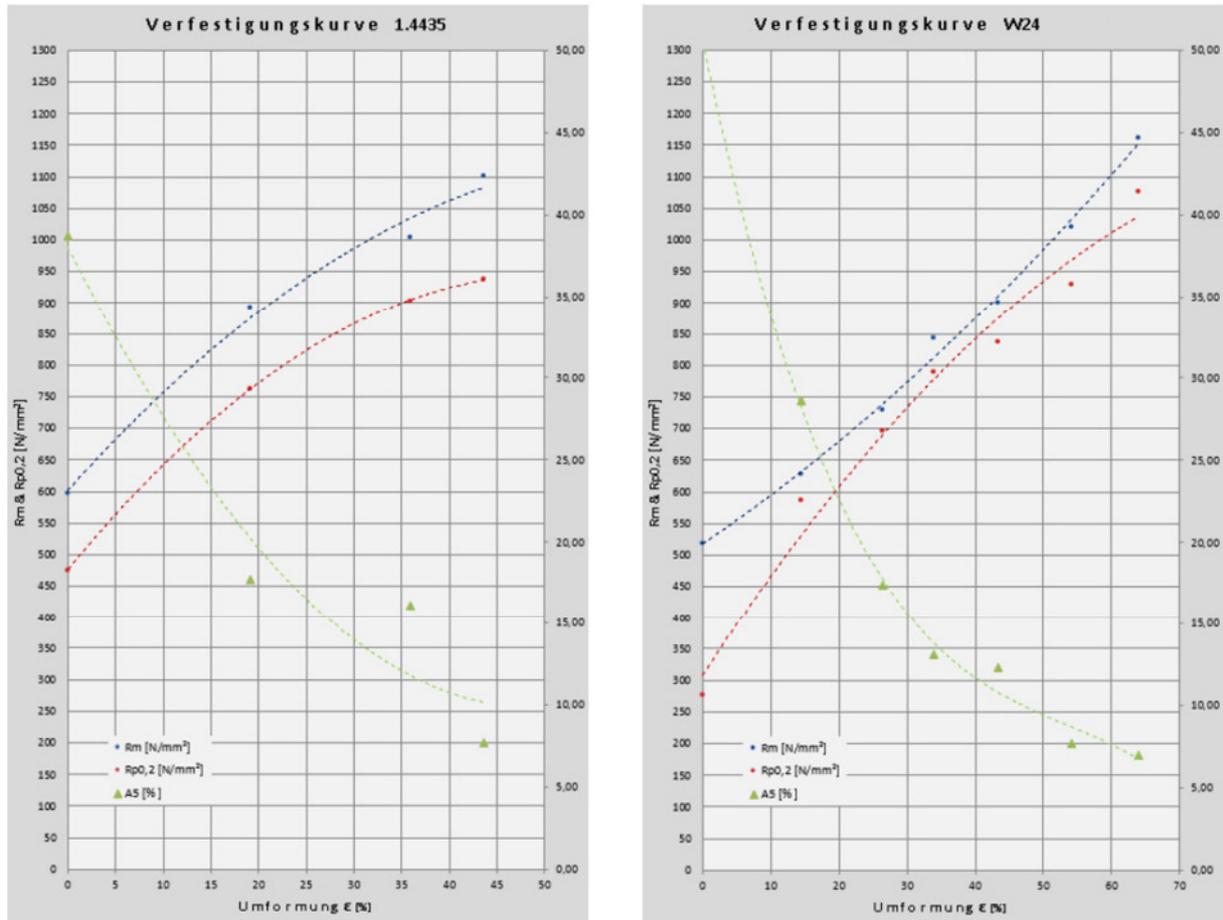


Abb. 24: Verfestigungskurven der Stähle W24 und 1.4435

Dabei verfestigt der Werkstoff 1.4435 mit zunehmendem Umformgrad stärker als der Werkstoff W24, obgleich die Verfestigungszunahme aufgrund der unterschiedlichen Vormaterialdimensionen in Verbindung mit den daraus resultierenden Korngrößen und Grundfestigkeiten variieren und die Ergebnisse somit nicht direkt vergleichbar sind.

Aus den Versuchen wurde der jeweilige Umformgrad bzw. Enddurchmesser für die Realisierung der zu erzielenden Festigkeitsstufen gewählt. Die mechanischen Kennwerte, ermittelt bei Raumtemperatur bei der Fa. Einsal, sind in Tab. 8 aufgeführt.

Stahl	Durchmesser Anlieferung +AT (mm)	Durchmesser kaltverfestigt +C (mm)	Bemerkung	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	A (%)	Z (%)
W24	40	32,5	Festigkeitsstufe 1 (Bund/FA: FC12160777)	829	801	13,4	58,0
		27,8	Festigkeitsstufe 2 (Bund/FA: FC12160775)	1047	991	9,7	42,4
1.4435	20	18,0	Festigkeitsstufe 1 (Bund/FA: FC12160774)	893	763	17,7	63,9
		15,0	Festigkeitsstufe 2 (Bund/FA: FC12160773)	1101	938	7,7	54,8

Tab. 8: Mechanische Kennwerte der kaltgezogenen Stäbe W24 und 1.4435 bei Raumtemperatur

1.3.2 AP 4.3 Schweißen – Bewertung der Schweißbarkeit W24 lösungsgeglüht (+AT)

Ziel vom AP 4.3 war die Beurteilung der Schweißbarkeit vom neuentwickelten, wasserstoffbeständigen Stahl W24. Durchgeführt wurden die Untersuchungen an der Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) München.

Zur Anwendung kamen das WIG-Schweißverfahren mit Schweißzusatzwerkstoff und das Laserschweißverfahren ohne Schweißzusatzwerkstoff. Beide Schweißverfahren wurden bei der Herstellung der geschweißten Blechproben erprobt, aus denen anschließend die Proben für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte und zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit gefertigt wurden. Dazu wurden zunächst aus den geschmiedeten Rundstäben (D=40 mm) Blechstreifen in der Abmessung 12 mm x 36 mm x 220 mm gefertigt.

WIG-Schweißverfahren:

Die Nahtvorbereitung der Blechstreifen sah für die WIG-Schweißungen wie folgt aus:

DV-Naht, stumpf, 2 x 40° Fasenwinkel, 1 mm Steg, 4-5 mm Spalt

Als Schweißzusatzwerkstoff wurde 18 15 3 L nach ISO 14343-A mit 13,6% Nickel verwendet. Aufgrund des ausreichend hohen Nickelgehaltes wird eine Beständigkeit der Schweißnaht gegenüber einer Wasserstoffversprödung erreicht. Die WIG-Schweißnähte wurden mit Mehrlagentechnik manuell hergestellt. Bei der anschließenden Röntgen- und Farbeindringprüfung waren keine Fehler ersichtlich (Abb. 25).

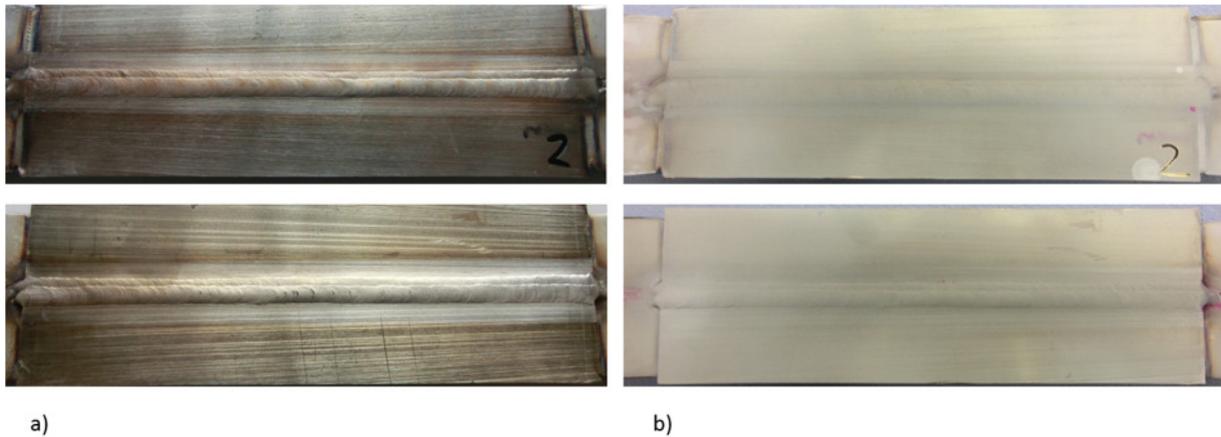


Abb. 25: WIG-geschweißtes Musterteil W24 +AT

a) Vorder- und Rückseite im geschweißten Zustand

b) Vorder- und Rückseite nach der Farbeindringprüfung ohne relevante Fehler

Auch in den Schliffen, die bei jedem Musterteil an mehreren Stellen angefertigt wurden, waren keine Schweißnahtunregelmäßigkeiten (Risse, Poren, Bindefehler) ersichtlich (Abb. 26). In der Wärmeinflusszone (WEZ) ist ein im Vergleich zum Grundwerkstoff erhöhter Deltaferritgehalt vorhanden.

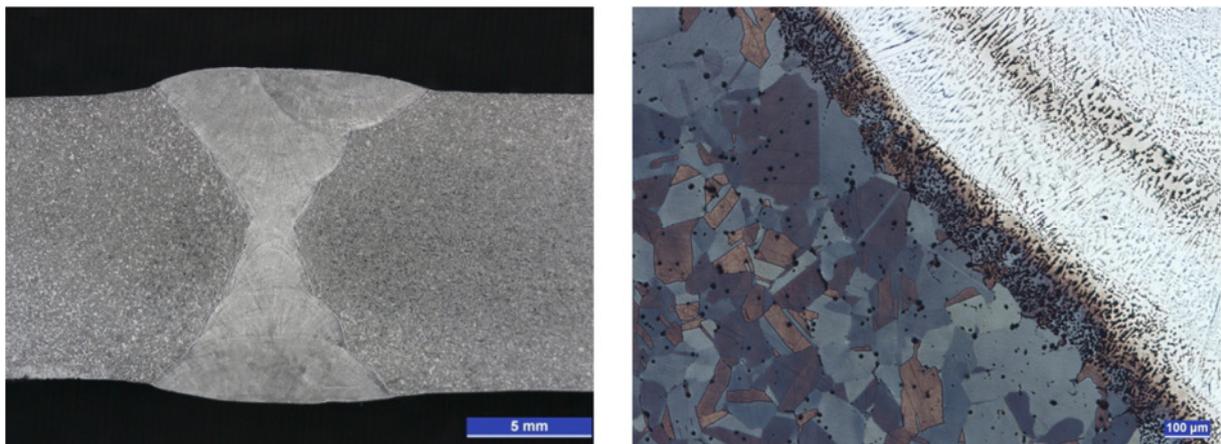


Abb. 26: WIG-Schweißnaht W24 +AT (Übersicht und Detail)

Aus den WIG geschweißten Musterteilen wurden anschließend glatte Rundzugproben für die Ermittlung der statischen und dynamischen Eigenschaften in Druckwasserstoff entnommen (Abb. 27).

Aufgrund der manuell durchgeführten WIG-Schweißungen wurde auf eine Prozessvorschrift verzichtet. Die Erfassung geeigneter Schweißparameter bietet sich bei einer automatisierten WIG-Schweißung an.

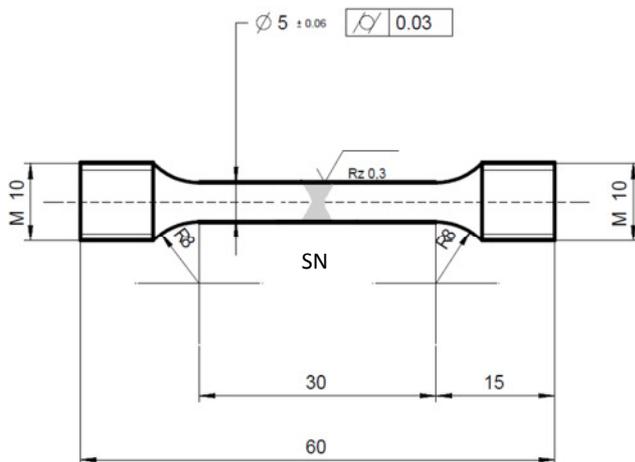


Abb. 27: WIG-Rundzugprobe

Laser-Schweißverfahren:

Mittels Laser-Schweißverfahren wurden aus den Blechstreifen stumpf geschweißte Musterteile ohne Schweißzusatzwerkstoff mit einer I-Naht hergestellt. Der Schweißprozess fand vollmechanisiert mit folgenden Parametern statt:

- Faserlaser Typ „YLR10000“ Faserdurchmesser 200 μm
- Optik: 250 mm Brennweite
- Leistung: PLaser = 8500 W
- Fokusslage: - 6,0 mm
- Einstrahlwinkel: 90°
- Schweißgeschwindigkeit: $v_S = 1,2 \text{ m/min}$
- Schutzgas: 15 l/min 100% Argon

Eine Farbeindringprüfung der Musterteile war aufgrund der Nahtausbildung nicht zielführend (Abb. 28).

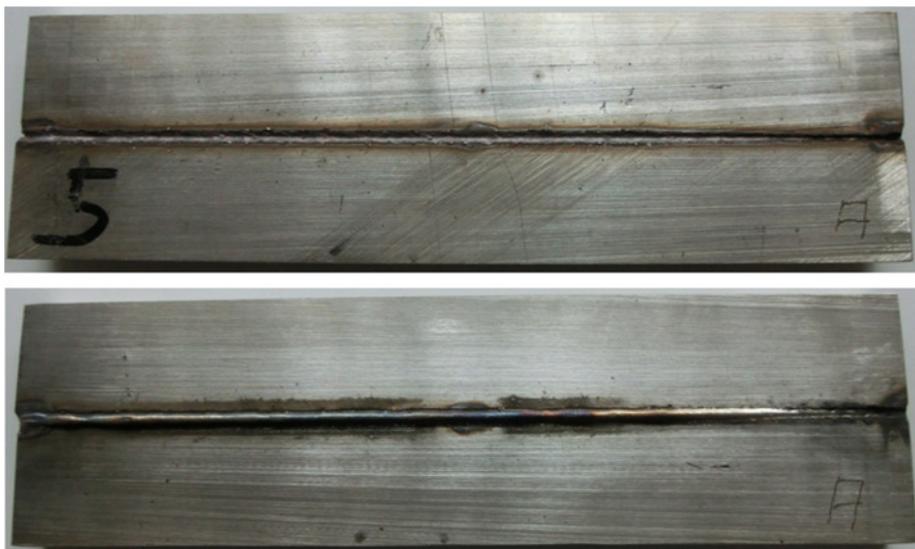


Abb. 28: Laser-geschweißtes Musterteil W24 +AT,
Vorder- und Rückseite

Insgesamt wurden 7 Musterteile geschweißt und jeweils im Bereich Nahtanfang, -mitte und -ende Schliffe zur Beurteilung der Schweißnahtqualität angefertigt. Dabei war ein Schliff mit Heißriss und einzelnen Poren in der Schweißnaht auffällig (Abb. 29). Bindefehler waren nicht vorhanden. Die Entstehung des Heißrisses ist auf die gewählte Laserleistung und Schweißgeschwindigkeit zurückzuführen und nicht werkstofftechnisch begründet. Beachtet werden muss auch, dass die zu verschweißende Blechdicke von 12 mm, um daraus Zugproben fertigen zu können, deutlich oberhalb von potentiellen Bauteildicken für die Wasserstofftechnik im Automobilbau lag. Aus Zeitgründen konnte keine weitere Optimierung der Schweißparameter vorgenommen werden, um Heißrisse prozesssicher zu vermeiden. Es wurde trotz des einen nachgewiesenen Heißrisses entschieden, Proben für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte in Druckwasserstoff aus den vorliegenden Musterteilen zu fertigen. Die Probengeometrie war identisch mit den WIG geschweißten Proben (Abb. 27).

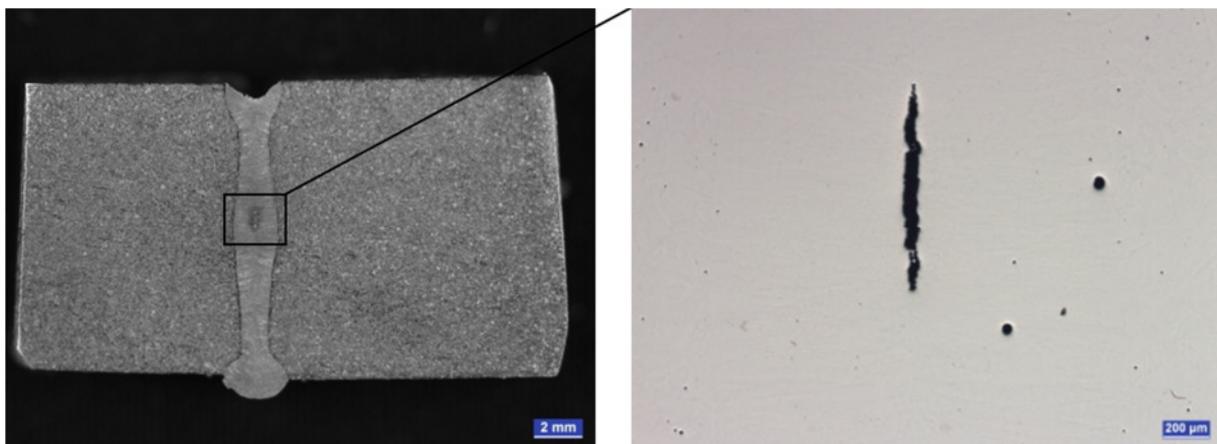


Abb. 29: Laser-Schweißnaht W24 +AT mit mittig gelegenen Heißriss (Übersicht und Detail)

1.3 TP 4 Werkstoffentwicklung

1.3.1 AP 4.4 Korrosion – Bewertung der Korrosionsbeständigkeit W24 lösungsgeglüht (+AT)

Im Arbeitspaket 4.4 wurde der neuentwickelte Stahl W24 hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit gegenüber Spalt-, Oberflächenkorrosion sowie das elektrochemische Verhalten untersucht. Die Ergebnisse sind für alle Bauteile von Bedeutung, die im Betrieb einer korrosiven Belastung ausgesetzt sind. Die Untersuchungen wurden sowohl am Grundwerkstoff als auch an WIG-geschweißten Verbindungen wie folgt durchgeführt.

- Beurteilung der Spaltkorrosion nach:
 - 1000h neutraler Salznebeltest (NSS) nach DIN EN ISO 9227
 - 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
 - 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326
- Beurteilung der Oberflächenkorrosion nach:
 - 1000h neutraler Salznebeltest nach DIN EN ISO 9227
 - 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
 - 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326
- Bestimmung von Ruhe- und Durchbruchspotential

A.1 Durchführung:

Aus dem ungeschälten Rundmaterial W24 wurden Stahlstreifen (200mm x 40mm x 5mm) herausgetrennt und geschliffen, sowie anschließend WIG-handgeschweißte Probekörper vorrangig ohne Formierung mit einer Überlappung von 15 mm und einer Spaltbreite von 0,1 mm hergestellt (Abb. 30).

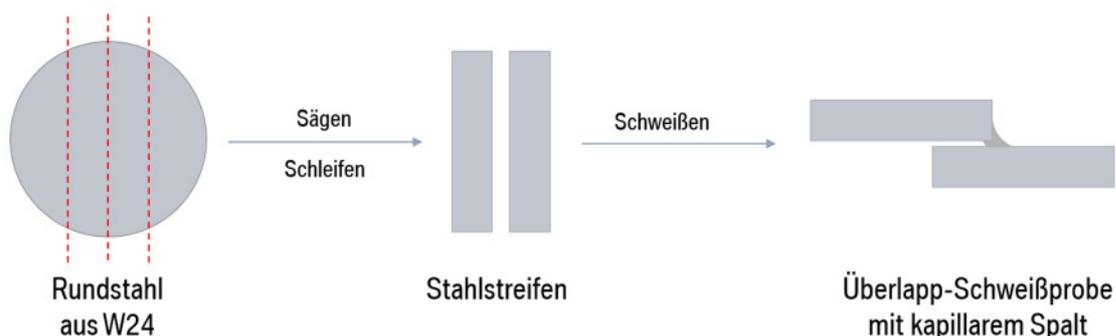


Abb. 30: Herstellung der Probekörper für die Korrosionsprüfung (Oberflächen- und Spaltkorrosion)

A.2 Ergebnisse:

Nachfolgend sind die Probekörper vor und nach der entsprechenden Korrosionsbelastung dargestellt. Die jeweilig obere Aufnahme zeigt die Beaufschlagungsseite mit Spaltöffnung und die

jeweilig untere Abbildung die Schattenseite. Makroskopisch ist ein Korrosionsangriff im Bereich der Anlassfarben vom Schweißen insbesondere nach dem SCAB-Test zu erkennen (Abb. 31).

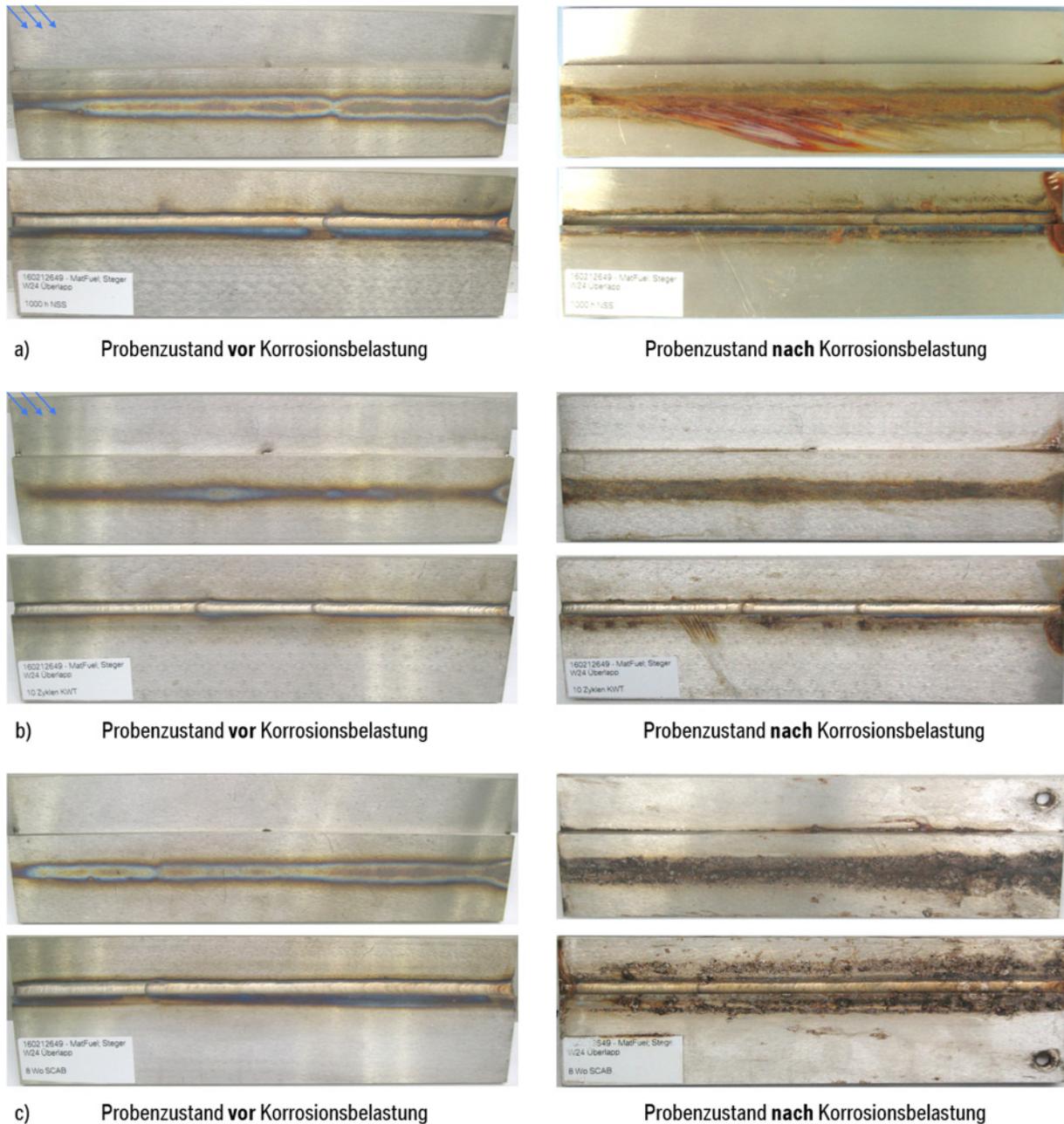


Abb. 31: Probekörper W24 +AT vor und nach der Korrosionsbelastung:

- a) 1000h neutraler Salznebeltest nach DIN EN ISO 9227
- b) 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
- c) 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326

Zur optischen Beurteilung und Festlegung der Schliffpositionen wurde der Spalt der Überlapp-Probekörper nach der entsprechenden Korrosionsbelastung geöffnet und nach Reinigung im Ultraschallbad unter einem Stereomikroskop allseitig hinsichtlich Korrosionsangriffe begutachtet. Makroskopisch ist ein bevorzugter Korrosionsangriff im Spalt zu erkennen (Abb. 32).



Abb. 32: geöffneter Spalt der Probekörper W24 +AT nach der Korrosionsbelastung:

- a) 1000h neutraler Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227
- b) 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
- c) 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326

In den Bereichen Spalt, Wärmeeinflusszone (WEZ) und Grundwerkstoff wurden durch die makroskopisch auffälligsten Stellen Schliffe und Oberflächen-Scans angefertigt und bezüglich Korrosionsangriff ausgewertet. Für die 3 Korrosionstests ergeben sich die in Tab. 9 aufgeführten maximalen Korrosionsangriffe, die in Abb. 33 bis 35 dokumentiert sind:

	maximale Korrosionstiefe (μm)		
	Grundwerkstoff	Spalt	WEZ (mit Anlauffarben)
1000h neutraler Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227	nicht vorhanden	144	21
10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B	nicht vorhanden	181	92
8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326	nicht vorhanden	173	373

Tab. 9: Maximale Korrosionstiefen W24 +AT nach unterschiedlicher Korrosionsbelastung

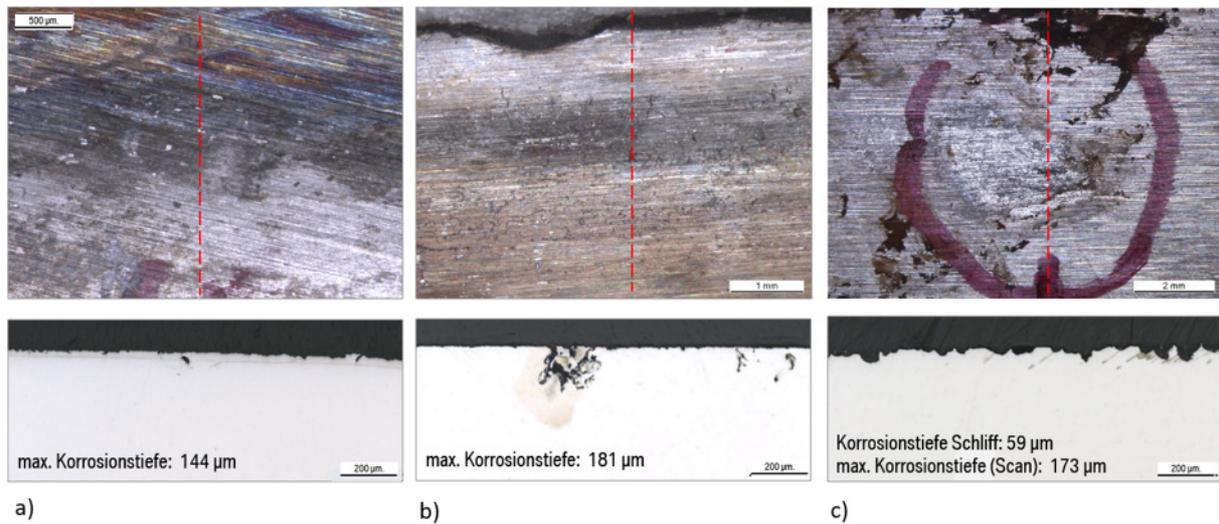


Abb. 33: Korrosionsbelastung W24 +AT im Spalt:

- a) 1000h neutraler Salznebeltest nach DIN EN ISO 9227
- b) 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
- c) 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326

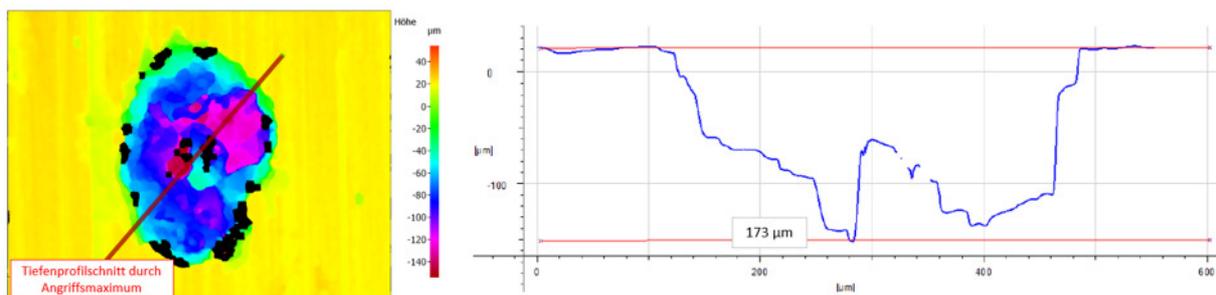


Abb. 34: Tiefenprofil des maximalen Korrosionsangriffs im Spalt nach 8 Wochen SCAB-Test

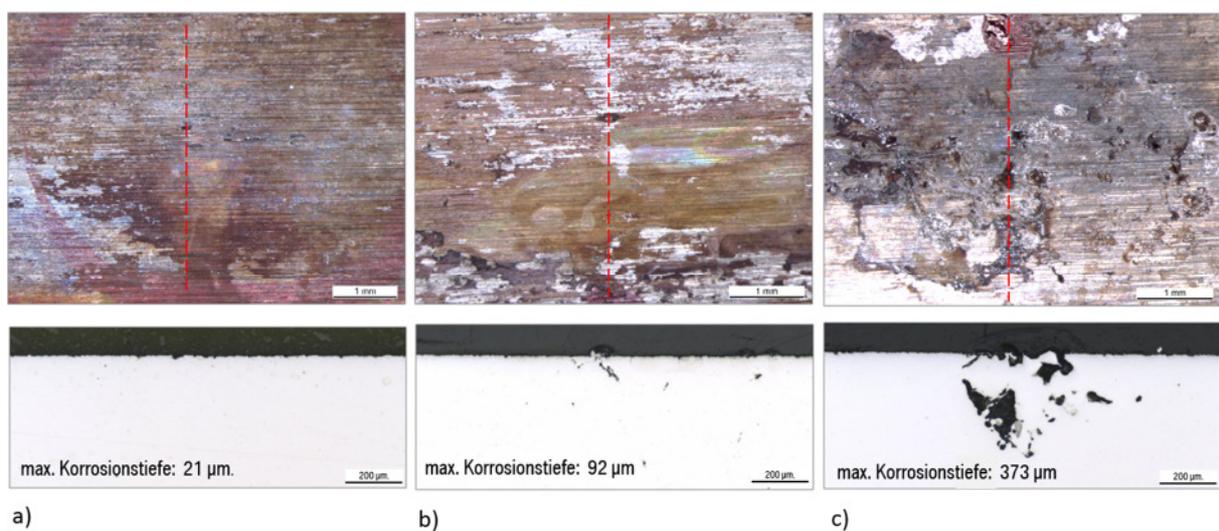


Abb. 35: Korrosionsbelastung W24 +AT im Bereich der Wärmeeinflusszone (WEZ):

- a) 1000h neutraler Salznebeltest nach DIN EN ISO 9227
- b) 10 Zyklen Klimawechseltest nach DIN EN ISO 11997-1 Zyklus B
- c) 8 Wochen SCAB-Test nach AA-0326

Die Oberflächenbereiche in der WEZ mit Anlauffarben sind anfällig für Korrosion in Form von Lochfraß. Hierbei sind Zonen mit unterschiedlichen Anlauffarben unterschiedlich anfällig für Korrosion. Eine gleichmäßige Elektrolytbeaufschlagung (konstanter Salznebel) bewirkt den geringsten Korrosionseffekt, während der Testdauer hauptsächlich nur korrosive Verfärbungen. Bei wechselnder Belastung mit Salznebel und Kondenswasser ohne Salzaufrocknungen in den Ablüftphasen (Klimawechseltest) sind die Korrosionseffekte etwas größer. Unter wechselnder Feuchtebelastung mit lokal schwankender Aufrocknung von Salz (SCAB-Test) zeigen sich teils sehr ausgeprägte Lochfraßansätze, meist dichte Lochfraß-Verteilungen mit moderater Tiefe (Abb. 36).

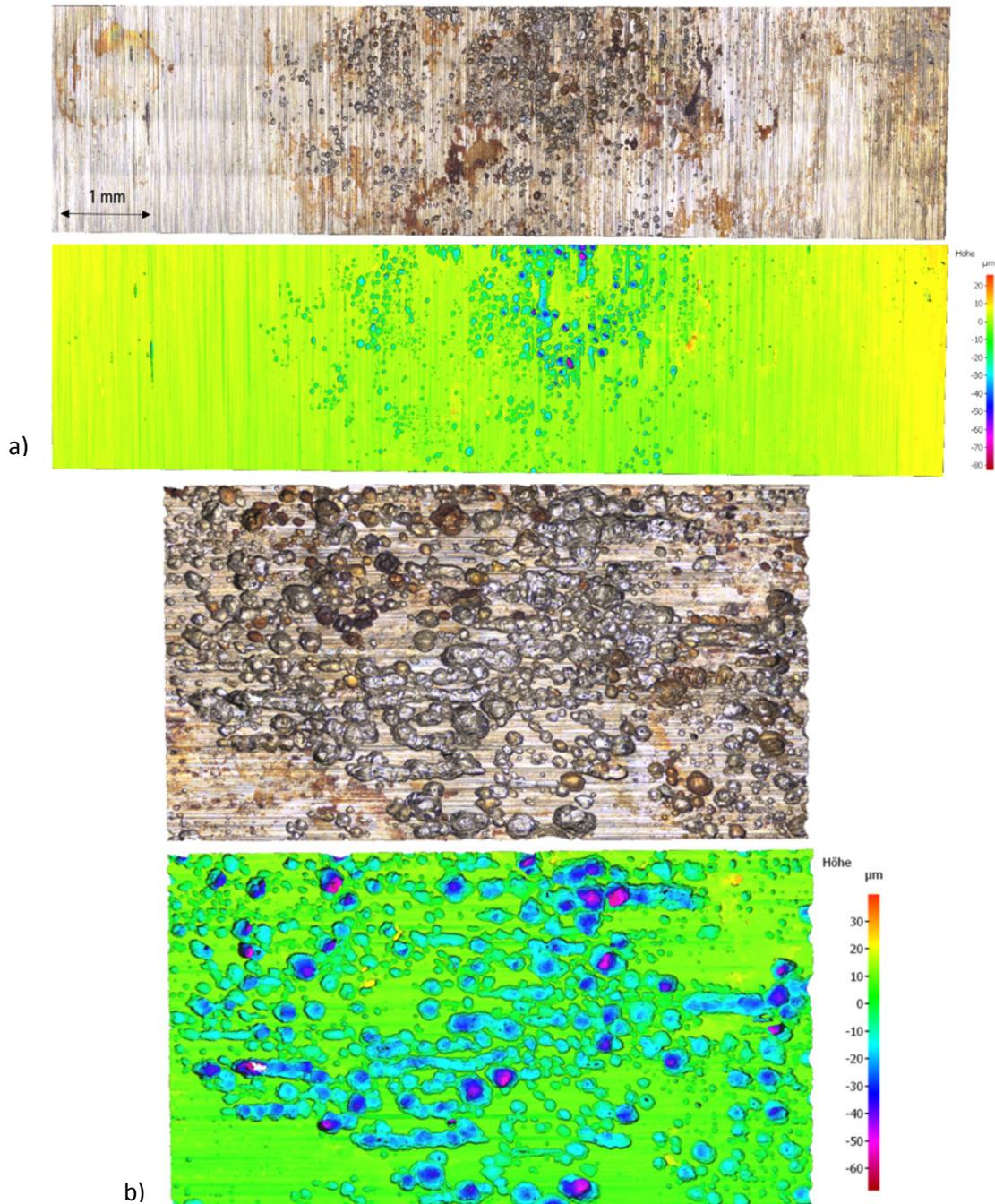


Abb. 36: Topografie des Korrosionsangriffes nach 8 Wochen SCAB-Test in der WEZ mit Anlauffarben
 a) Übersicht b) Detail
 oben: Realbild unten: zugehöriges Tiefenprofil

Eine Reduzierung der Anlassfarben beim Schweißen durch Formierung reduziert deutlich die Korrosionsgefahr (Bild 37). Bei korrosionsbelasteten Bauteilen sollte daher darauf geachtet werden, Anlassfarben beim Schweißen zu vermeiden oder nachträglich z.B. durch Bürsten zu entfernen.

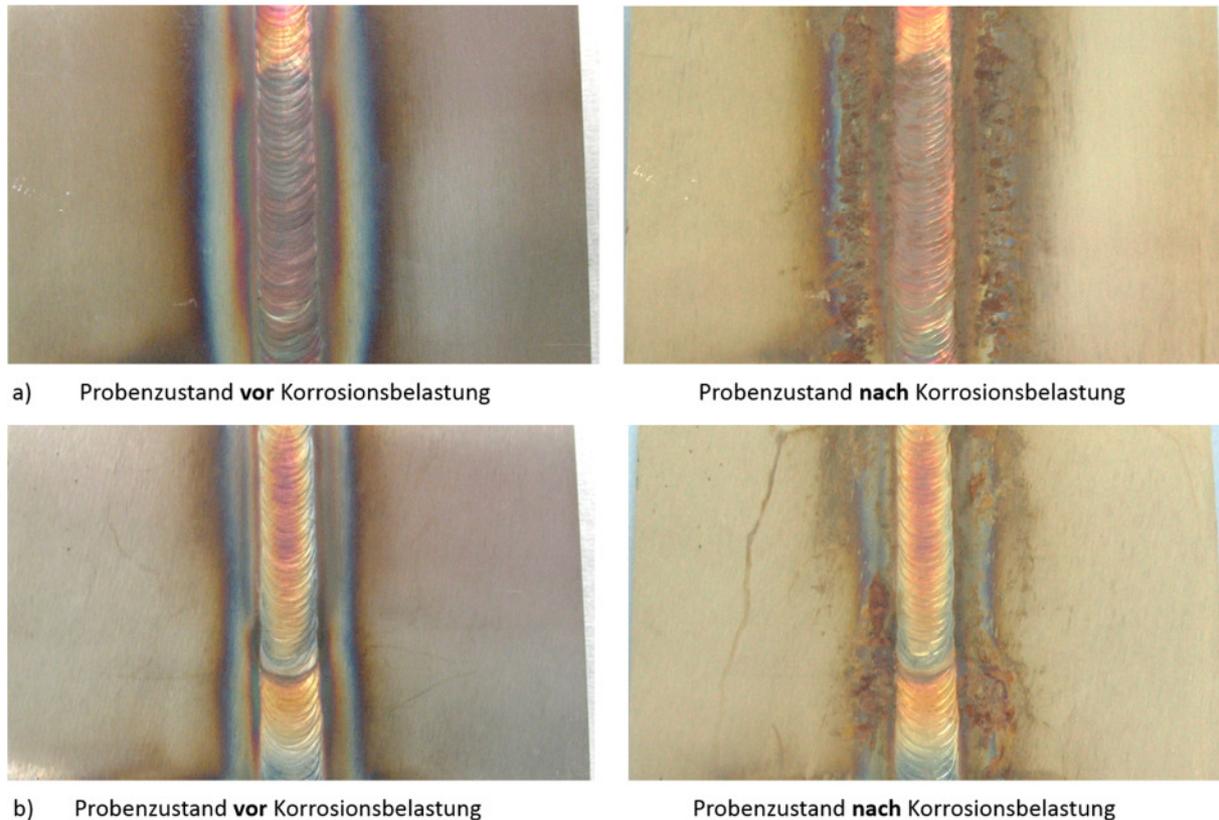


Abb. 37: Probekörper W24 +AT stumpfnahtgeschweißt vor und nach der Korrosionsbelastung:
 a) geschweißt ohne Formierung mit verstärktem Korrosionsangriff an den Anlassfarben
 b) geschweißt mit Formierung mit lokalem Korrosionsangriff an den Anlassfarben

Im Spalt der Überlapp-Proben bewegen sich die in den verschiedenen Korrosionstests erreichten Maximaltiefen der Lochfraßansätze in einer ähnlichen Größenordnung. Die unterschiedlichen Korrosionsbelastungen haben hauptsächlich Auswirkung auf die Anzahl der Korrosionsansätze im Spalt (Abb. 38). Ähnlich dem Spalt an der Überlapp-Stelle der Proben verhalten sich hinsichtlich Korrosion kapillare Spalte, die die Proben mit anliegenden - auch nichtmetallischen - Fremtteilen bilden. Das heißt, für die Korrosion im Spalt ist primär die Enge des Spalts, weniger seine Tiefe oder die wenigen Anlauffarben in seinem Innern maßgebend.

Der Grundwerkstoff selbst zeigt im Ausgangszustand eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Keine der drei angewandten Korrosionsbelastungen bewirkt im Belastungszeitraum einen erkennbaren Korrosionsansatz.

Die prinzipielle Empfindlichkeit des Werkstoffs gegenüber interkristalliner Korrosion konnte mit den vorhandenen Proben nicht geprüft werden.

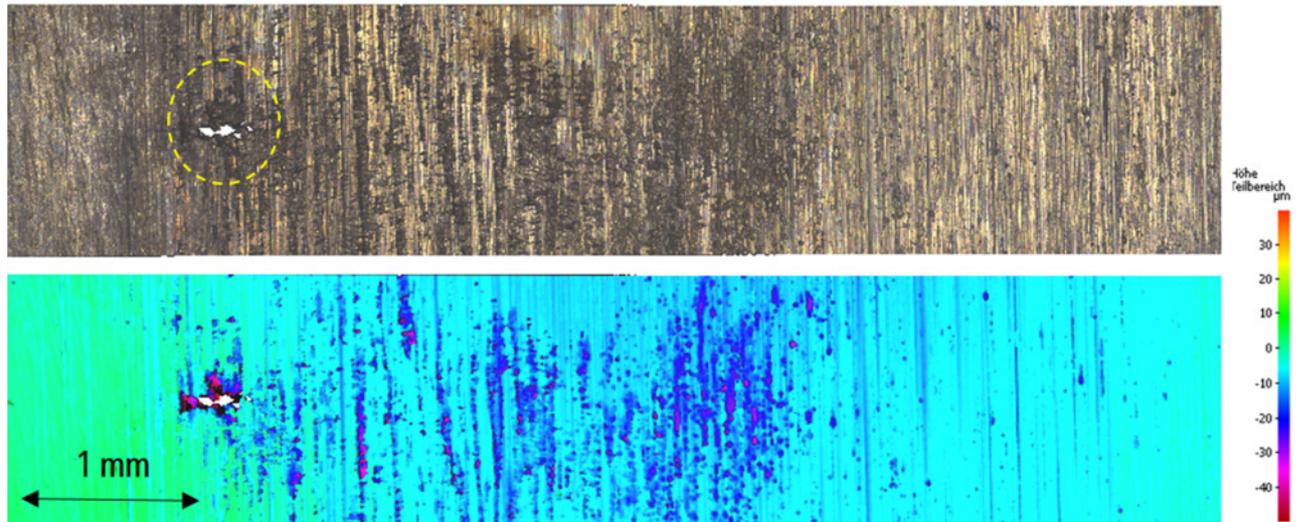


Abb. 38: Topografie des Korrosionsangriffes W24 +AT nach 8 Wochen SCAB-Test im Spalt
oben: Realbild unten: zugehöriges Tiefenprofil

Bestimmung von Ruhe- und Durchbruchspotenzial:

In Abb. 39 ist die Ruhepotentialkurve des Stahls W24 +AT dargestellt. Das Potential steigt ausgehend von -290 mVSCE zunächst rasch und verlangsamt sich anschließend aufgrund eines Schutzschichtaufbaus bzw. einer Passivierung. Am Ende der Aufzeichnung nach 21h hat das Ruhepotential noch immer keinen stationären Wert (= Gleichgewichtszustand) erreicht. Nach etwa weiteren 4h ist bei gleichbleibendem Drift ein gegenüber SCE positivem Ruhepotential auszugehen.

Die zu negativeren Werten gerichteten Potentialausschläge zwischen 4-9h Elektrolytkontakt könnten aufgrund ihrer Form (schneller Einbruch mit nachfolgend langsamerer Anpassung an den ursprünglichen Potentialverlauf) Hinweise auf kurzzeitige Schädigungen der Passivschicht durch die Chlorid-Lösung sein, die jedoch stets rasch wieder ausheilen. Zwischen 14h und 17h erfolgte keine Aufzeichnung des Ruhepotentials.

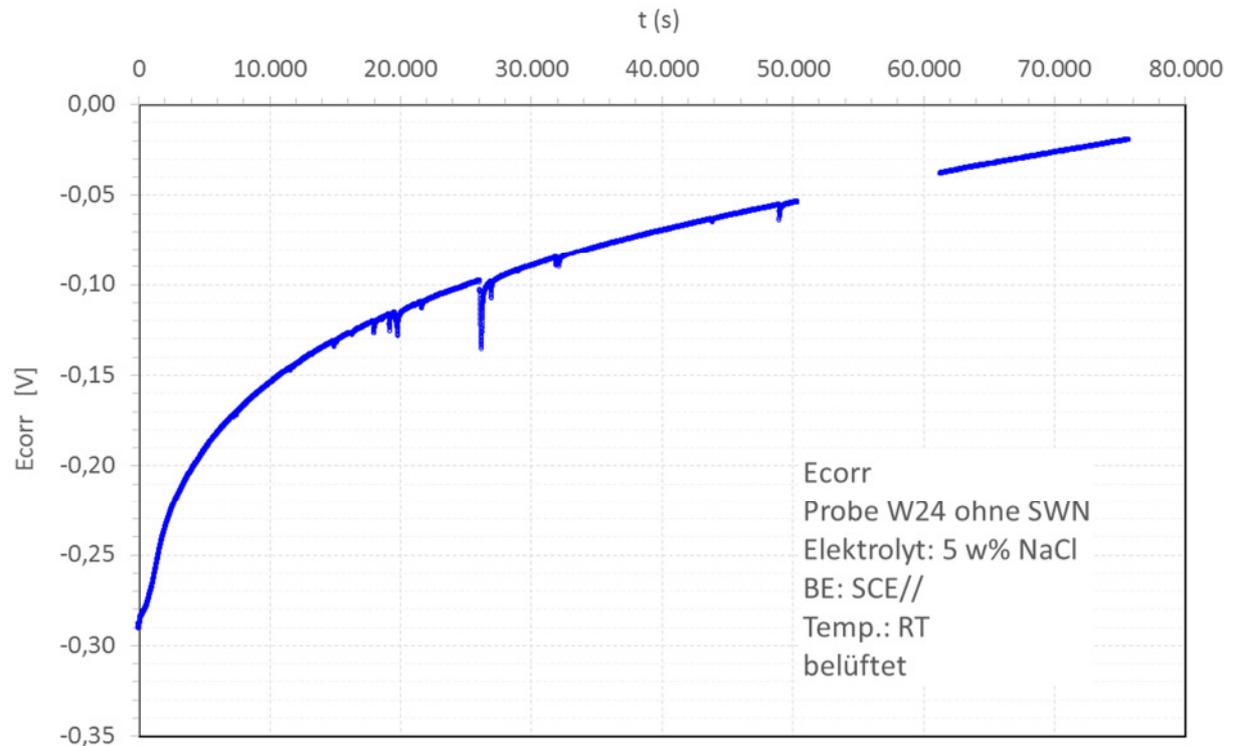


Abb. 39: Ruhepotential des Stahls W24 +AT in 5 w% wässriger NaCl-Lösung bei RT (ca. 22°C)

Das Korrosionsverhalten spiegelt sich in der Lage der lokalen Ruhepotentialwerte wider. Die Zone WEZ (2) zeigt nach 1000h NSS die deutlichste Korrosionsreaktion (Abb. 40, 41). Das Potential liegt nach 2 Stunden bei etwa -295 mVSCE mit weiter leicht fallender Tendenz. Bei Zone WEZ (3) mit ebenfalls (aber schwächeren) Korrosionserscheinungen nach 1000 h NSS stabilisiert sich das Ruhepotential zwischen -270 mV und -260 mV jeweils gegen SCE bei leicht positiverem Wert als WEZ (2). Das Potential der Schweißnaht (SN), die nach 1000h NSS kaum Korrosion zeigt, liegt mit im Mittel -170 mVSCE entsprechend höher und somit positiver. Die Potentialdifferenz zwischen SN und WEZ ist größer 100 mV, wodurch ein galvanisches Element SN/WEZ möglich erscheint. Das Kathoden-Anoden-Verhältnis für die WEZ ist ungünstig, da der Grundwerkstoff im Potential noch positiver als die SN ist. Daher wird bei korrosionsbelasteten Anwendungen empfohlen, Anlauffarben beim Schweißen zu vermeiden oder nachträglich zu entfernen.

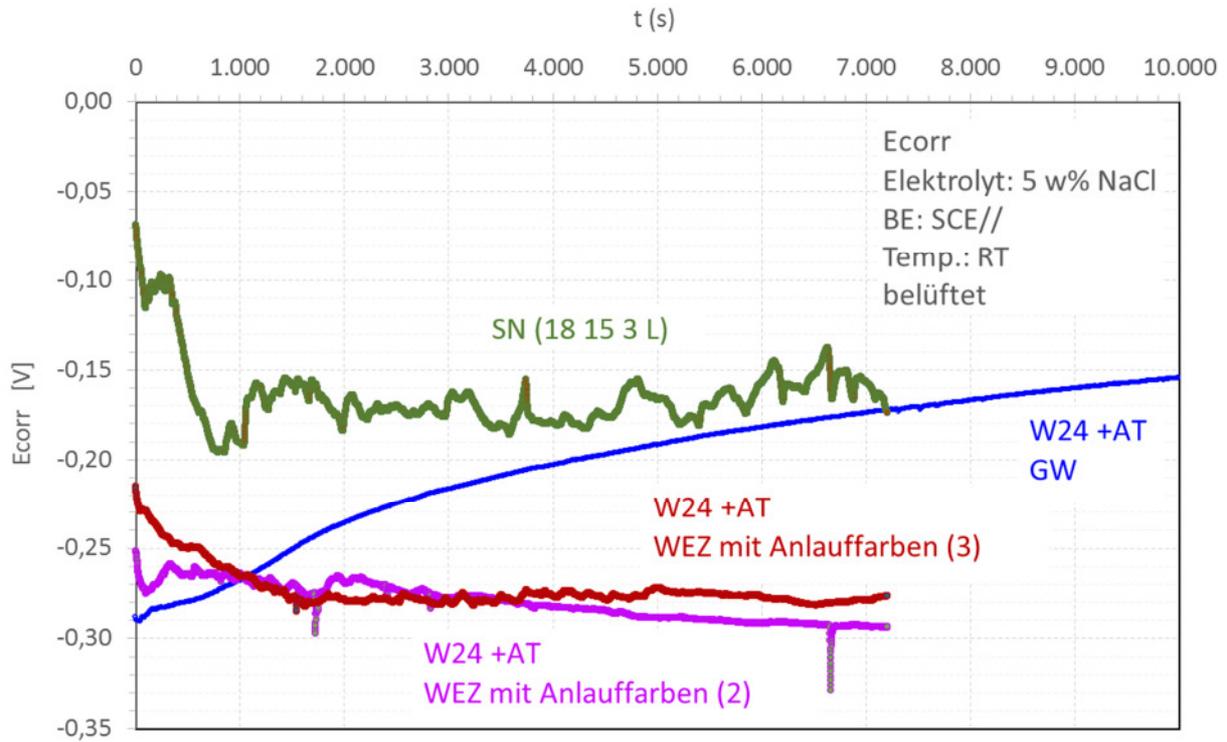


Abb. 40: Gegenüberstellung des Ruhepotentials vom Stahl W24 +AT in 5 w% wässriger NaCl-Lösung bei RT (ca. 22°C): Grundwerkstoff GW / Wärmeeinflusszone (WEZ) / Schweißnaht (SN)

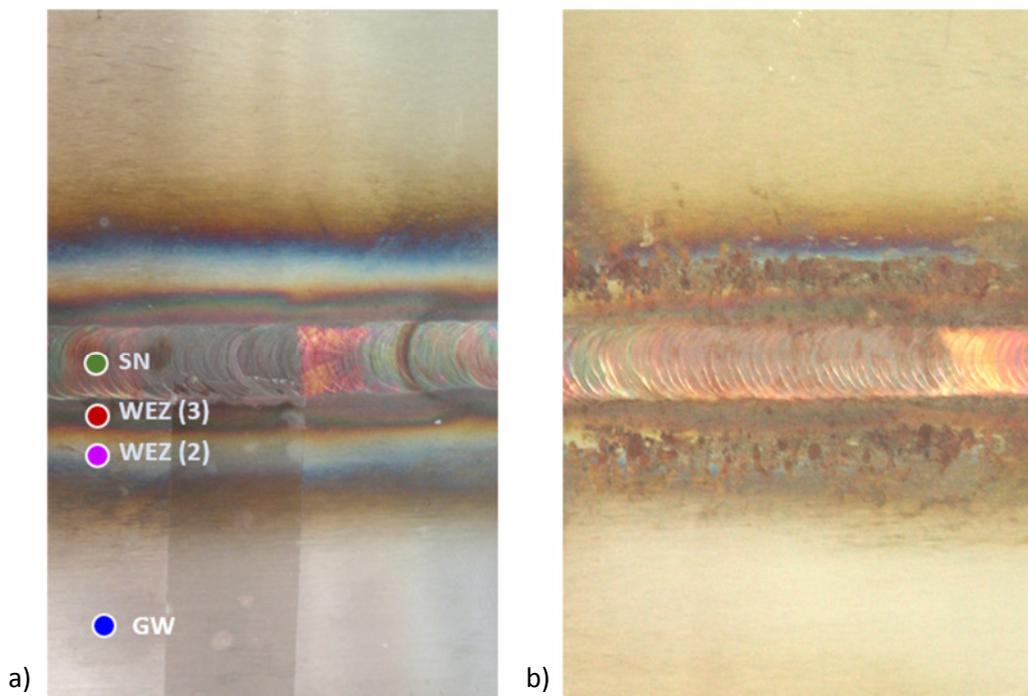


Abb. 41: W24 +AT WIG stumpfnahtgeschweißt:
 a) Meßpositionen für das Ruhepotential in 5 w% wässriger NaCl-Lösung bei RT (ca. 22°C) Grundwerkstoff GW / Wärmeeinflusszone (WEZ) / Schweißnaht (SN)
 b) Korrosionsangriff nach 1000h Salzsprühtest (NSS)

Bestimmung der Stromdichte-Potential-Kurve:

Die Stromdichte-Potential-Kurve für den Stahl W24 ist in Abb. 42 für den Grundwerkstoff und den geschweißten Zustand in der Wärmeeinflusszone mit Anlauffarben dargestellt.

In der WEZ mit Anlauffarben liegt das Durchbruchspotenzial um nahezu 0,3 V niedriger, als beim Grundwerkstoff selbst.

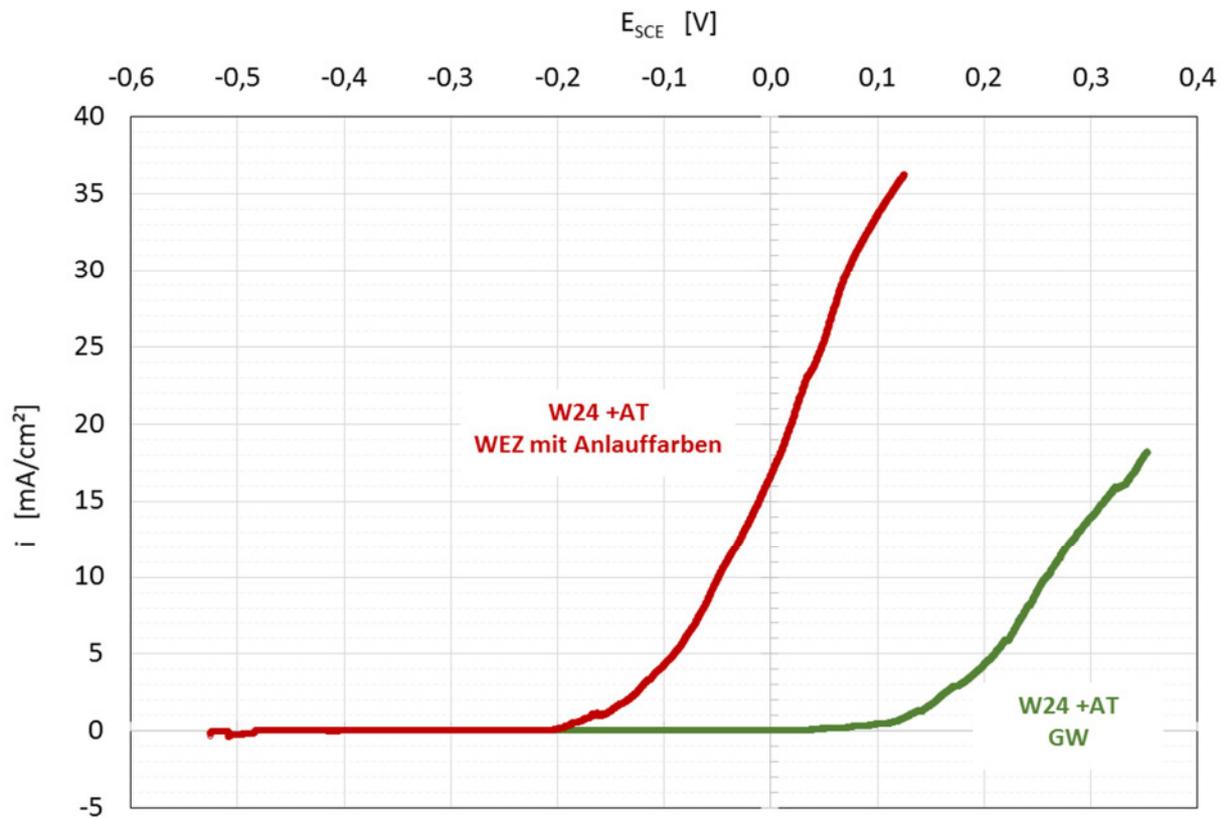


Abb. 42: Stromdichte-Potential-Kurve vom Stahl W24 +AT in 5 w% wässriger NaCl-Lösung bei RT (ca. 22°C)
Grundwerkstoff GW / Wärmeeinflusszone (WEZ)

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind im Erfolgskontrollbericht ersichtlich.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Arbeitspaket 4.3 wurde das Korrosionsverhalten des neu entwickelten kostengünstigeren, wasserstoffbeständigen, austenitischen Stahls W24 untersucht. Kenntnisse zur Korrosionsbeständigkeit sind von Wichtigkeit, wenn Bauteile einer Korrosionsbelastung ausgesetzt sind und die entsprechenden Bauteilanforderungen über die gesamte Laufzeit sicherzustellen sind. Die zeit- und arbeitsintensive Durchführung und Auswertung der Korrosionsuntersuchungen wurde in Eigenleistung bei BMW erbracht.

Untersuchungen zur Schweißbarkeit des Stahls W24 war Inhalt des Arbeitspaketes 4.4. Die Durchführung der umfangreichen Schweißversuche einschließlich Herstellung von Proben für sich anschließende mechanische Prüfungen sowie Musterteile für die Prüfung des Korrosionsverhaltens wurden an die Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) München vergeben.

Bei BMW wurden für das Arbeitspaket 3.3 rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Bruchflächen nach statischer bzw. dynamischer Beanspruchung, sowie lichtmikroskopische Untersuchungen zur Gefügeanalyse durchgeführt.

Die Herstellung und Charakterisierung von kaltgezogenen Stangen aus dem neuentwickelten Stahl W24 wurde zusätzlich in das Projekt MatFuel aufgenommen. Die hervorragende Wasserstoffbeständigkeit dieses Materials unter statischer und dynamischer Beanspruchung bestätigt den Erfolg dieser gemeinsam im Projekt MatFuel getroffenen Entscheidung (Abb. 17).

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Es ist geplant, die Gesamtergebnisse des Projektes MatFuel u.a. für die Bauteilauslegung, Simulation, Bauteilprüfung, Spezifizierung und insbesondere zur Senkung der Werkstoffkosten für wasserstoffführende Bauteile zu verwerten. Um den neuentwickelten Stahl W24 für Hochdruckkomponenten verwenden zu können, ist es notwendig, insbesondere das dynamische Werkstoffverhalten in Hochdruckwasserstoff (85 MPa) noch zu bestimmen. Die dazu erforderlichen, anspruchsvollen Prüfmöglichkeiten standen in der Laufzeit vom Projekt MatFuel noch nicht zur Verfügung. Mit dem im Projekt MatFuel hergestellten seriennahen Material W24 soll in einem Nachfolgeprojekt diese Werkstoffcharakterisierung unter Hochdruckwasserstoff (85 MPa) vorgenommen werden. Material aus einer großtechnisch hergestellte 110t Charge steht

dafür noch nicht zur Verfügung, da der Stahlbedarf speziell für Stähle mit hoher Wasserstoffbeständigkeit für Brennstoffzellenfahrzeuge noch zu gering ist.

Aus werkstofftechnischer Sicht kann der neuentwickelte kostengünstigere Stahl W24 für wasserstoffführende Bauteile eingesetzt werden. In einem der nächsten Schritte wird die internationale Zulassung des Stahles W24 angestrebt.

Neben der Anwendung des Stahls W24 für die Wasserstofftechnik im Automobilbau wird auch diskutiert, ob dieser Stahl auch für andere Anwendungen in Betracht kommt.

5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es liegen dem Verfasser des Berichts keine neuen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Entwicklung von kostengünstigeren, austenitischen Stählen mit hoher Wasserstoffbeständigkeit für Brennstoffzellenfahrzeuge vor.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Verwiesen wird hier auf den Abschlussbericht der Fa. Bosch. Darüber hinaus hat BMW keine Ergebnisse veröffentlicht.

Die Veröffentlichung weiterer Projektergebnisse, so z.B. zum Thema Werkstoffentwicklung des Stahls W24, ist in Klärung mit den Projektpartnern.

Quellenangaben

- [1] Engelmann et.al. „Influence of internal hydrogen on mechanical behaviour of stainless steels“
- [2] Lemus-L-F; Rodrigues-J-H; Santos-D-S; Almeida-L-H / Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), BR; Centro de Pesquisas (CENPES), Petrobras, Rio de Janeiro, BR
Hydrogen trap on the microstructure of Cr-Mo type steels. Einfluss der Mikrostruktur auf den Wasserstoffeintrag in Cr-Mo-Stahl; Diffusion and Defect Data. Part. A: Defect and Diffusion Forum / 2009 / 200908 01503
- [3] Kühn-S; Pohl-M / Ruhr-Universität Bochum, DE
Einfluss der Werkstoffverfestigung auf die Anfälligkeit für Wasserstoff induzierte Spannungsrisskorrosion. Influence of material strengthening on the susceptibility to hydrogen- induced stress corrosion cracking. DVM-Bericht / 2008 / 200905 00863
- [4] Michler-Thorsten; Naumann-Jörg / Opel, Rüsselsheim, DE; BMW, München, DE
Coatings to reduce hydrogen environment embrittlement of 304 austenitic stainless steel. Beschichtungen zur Verringerung der Wasserstoffversprödung des austenitischen korrosionsbeständigen Stahls 304 Surface and Coatings Technology / 2009 / 200903 06386
- [5] Michler-Thorsten; Yukhimchuk-Arkadiy-A; Naumann-Joerg / Opel, Rüsselsheim, DE; Russian Federal Nuclear Center - All-Russia Research Institute of Experimental Physics (VNIIEF), Sarov, RU; BMW, München, DE
Hydrogen environment embrittlement testing at low temperatures and high pressures. Prüfung der Wasserstoffversprödung bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck Corrosion Science / 2008 / 200901 02734
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [6] Michler-Thorsten; Naumann-Jörg / Opel, Rüsselsheim, DE; BMW, München, DE
Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. Untersuchung der umweltbedingten Wasserstoffversprödung von austenitischem nichtrostendem Stahl bei geringen Temperaturen International Journal of Hydrogen Energy / 2008 / 200805 05273
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [7] Deimel-P; Fischer-H; Sattler-E / Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart, DE
Verformungs- und Permeationsverhalten eines ferritischen Feinkornbaustahles unter gasförmigem sowie korrosionsbedingt entstehendem Wasserstoff. Abschlussbericht. Reaktorsicherheitsforschung- Vorhaben-Nr. 150 1230. Deformation and permeation behaviour of a ferritic fine grained structural steel in gaseous hydrogen as well as under corrosion produced hydrogen. Final report. Reactor safety research-project no. 150 1230. Report / 2004 / 200901 00589
- [8] Sattler-Erich; Roos-E / Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart, DE
Ermüdungsverhalten artverschiedener Stähle und einer Mischverbindung unter Einwirkung von Druckwasserstoff. Fatigue behaviour of different steels and of a diluted of compressed hydrogen. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen: Reihe R / 2008 / 200812 01338
CA Konferenz-Einzelbericht (C)
- [9] Deimel-P; Sattler-E / Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart, DE
Austenitic steels of different composition in liquid and gaseous hydrogen. Austenitische Stähle unterschiedlicher Zusammensetzung in flüssigem und gasförmigen Wasserstoff Corrosion Science / 2008 / 200806 05066
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [10] Marchi-C-San; Balch-D-K; Nibur-K; Somerday-B-P / Sandia National Laboratories, Livermore, CA, US
Effect of high-pressure hydrogen gas on fracture of austenitic steels Transactions of the ASME, Series J. Journal of Pressure Vessel Technology / 2008 / 200812 00992
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [11] Guo-X; Bleck-Wolfgang / RWTH Aachen, DE
Delayed cracking in high strength steels. Verzögerte Rißbildung in hochfesten Stählen ASK, Aachener Stahlkolloquium, 23 / 2008 / 200810 00873
CA Konferenz-Einzelbericht (C) BC Buchkapitel (B)

- [12] Kochi-Takuya; Nagao-Mamoru; Yaguchi-Hiroshi / Kobe Steel, JP
Improvement of resistance to hydrogen induced fracture by cold working in martensitic steels. Zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Brüchen bei kaltumgeformtem martensitischem Stahl IS3, International Symposium on Steel Science, 1 / 2007 / 200809 00179
CA Konferenz-Einzelbericht (C) EC CD-ROM (E)
- [13] Wei-Fu-Gao; Tsuzaki-Kaneaki / National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, JP
Competitive trapping of hydrogen in martensitic steels. Konkurrierendes Wasserstoff-Trapping in martensitischen Stählen
ICASS, International Conference on Advanced Structural Steels, 3 / 2006 / 200808 01975
CA Konferenz-Einzelbericht (C)
- [14] Zhang-Lin; Wen-Mao; Imade-Masaaki; Fukuyama-Seiji; Yokogawa-Kiyoshi / National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, JP
Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures. Einfluss des Nickel-Äquivalents auf die Wasserstoffversprödung von austenitischen nichtrostenden Stählen vom Typ 316 bei niedrigen Temperaturen
Acta Materialia / 2008 / 200808 03913
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [15] Murakami-Yukitaka; Kanezaki-Toshihiko; Mine-Yoji; Matsuoka-Saburo / Kyushu University, JP; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Fukuoka, JP
Hydrogen embrittlement mechanism in fatigue of austenitic stainless steels. Mechanismus der Wasserstoffversprödung unter Ermüdung von austenitischen rostfreien Stählen
Metallurgical and Materials Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science / 2008 / 200806 01209
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [16] Barnoush-Afroz; Vehoff-Horst / Universität des Saarlandes, Saarbrücken, DE
Hydrogen embrittlement of aluminum in aqueous environments examined by in situ electrochemical nanoindentation. Wasserstoffversprödung von Aluminium in wässriger Umgebung, geprüft durch in situ elektrochemische Nanoeindringen
Scripta Materialia / 2008 / 200804 01780
JL Zeitschriftenaufsatz (J) EX Weiteres Internet-Dokument (E)
- [17] Dogan-H; Li-D; Scully-J-R / University of Virginia, Charlottesville, VA, US
Controlling hydrogen embrittlement in precharged ultrahigh-strength steels. Begrenzung der Wasserstoffversprödung an vor aufgeladenen ultra- hochfesten Stählen
Corrosion, Houston / 2007 / 200804 02849
JL Zeitschriftenaufsatz (J)
- [18] Ratte-Evelin / RWTH Aachen, DE
Wasserstoffinduzierte verzögerte Rissbildung austenitischer Stähle auf CrNi(Mn)- und Mn-Basis. Hydrogen-induced delayed crack formation in austenitic steels basing on CrNi(Mn)- and Mn-concepts.
Berichte aus dem Institut für Eisenhüttenkunde / 2007 / 200802 06400
BM Monographie (B) DX Andere Dissertation (D)
- [19] Drodten-P; Schedlitzki-D.; Wendler-Kalsch-E.
DECHEMA Werkstoff-Tabelle „Wasserstoff“
- [20] Markus Hölzel-M, 2003.
„Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener austenitischer Edelmstähe“
- [21] Schmidtchen-U.
„Wasserstoff und Brennstoffzellen – Chancen und Grenzen“
VVEW Sonderdruck 6143 Jg 106/2007 Heft 1-2 Seite 20-24
- [22] Helmolt, R.v. and U. Eberle, „Fuel Cell Vehicles: Status 2007“ J. Power Sources 165 (2007), 833-843

- [23] Michler, T., Naumann, J. and W. Leistner "Evaluation of braze materials used for automotive liquid hydrogen tanks with special respect to hydrogen embrittlement and low temperature toughness". *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 38 (1) (2007): 43-50
- [24] Michler, T. "Formation of martensite in 304 grade stainless steels and their welds". *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 38 (1) (2007): 32-35.
- [25] Michler, T. "Toughness and hydrogen compatibility of austenitic stainless steel welds at cryogenic temperatures". to be published in *Int. J. Hydrogen Energy* (2007)
- [26] Borchers, C., Michler, T. and A. Pundt "Effect of hydrogen on the mechanical properties of stainless steels". *Adv. Eng. Mat.* 10 (1-2) (2008): 11-23.
- [27] Michler, T. and A. Yukhimchuk „Hydrogen Environment Embrittlement Testing at Low Temperatures and High Pressures“. *Corr. Sci.* 50 (2008): 3519-3526.
- [28] Michler, T. and J. Naumann „Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures“. *Intl. J. Hydrogen Energy* 33 (2008): 2111-2122.
- [29] Walter, R.J. and W.T. Chandler, Effects of high pressure hydrogen on metals at ambient temperature, NASA R-7780-1 to -3 (1969).
- [30] Walter, R.J. and W.T. Chandler, Influence of Gaseous Hydrogen on Metals , NASA-CR-124410 (1973).
- [31] Caskey, G.R., Hydrogen Compatibility Handbook for Stainless Steels, prepared for the U.S. dept. of Energy under contract no DE-AC09-76SR00001 (1983).
- [32] Noguchi, H. "Effects of hydrogen gas environment on fatigue characteristics". *Proc. Int. Hydrogen Energy Development Forum & Workshop, Fukuoka, Japan, Feb. 2007*
- [33] Aoki, Y., Kawamoto, K., Oda, Y., Noguchi, H. and K. Higashida "Fatigue characteristics of a type 304 austenitic stainless steel in hydrogen gas environment". *Intl. J. Fracture* 133-3 (2005): 277-288.
- [34] Oda, Y. and H. Noguchi "Observation of hydrogen effects on fatigue crack growth behaviour in an 18Cr-8Ni austenitic stainless steel". *Intl. J. Fracture* 132-2 (2005): 99-113.
- [35] JARI S 001 Technical standard for containers of compressed hydrogen vehicle fuel devices, Japan, 2004.
- [36] „Next Steps for the Development of a Hydrogen Infrastructure for Road Transport in Europe“, Positionspapier der BMW Group, DaimlerChrysler AG, Ford Motor Company, General Motors Europe AG, MAN Nutzfahrzeuge AG, Shell Hydrogen B.V., Total France und Volkswagen AG. Z.B. auf www.nkj-ptj.de/datapool/filelistdokumente/Position_Paper_H2_Auto_Energy_OnePager.pdf
- [37] Richter, J. and P. Deimel: Hydrogen embrittlement of pipeline steels. Literature survey. IEA Task VII Hydrogen storage, conversion and safety, Staatliche Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, June 1984, 1-45.
- [38] Gräfen, H., Kuron, D. und P. Deimel: Kapitel 3.10 „Werkstofftechnik“, DECHEMA Studie „Wasserstofftechnologie“ – Perspektiven für Forschung und Entwicklung, Dechema, Frankfurt/Main (1986), 348-375.
- [39] Deimel, P. und M. Hoffmann: Kapitel 5.2 der Studie „Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz“ im Auftrag des Büros für Technikfolgenabschätzung des Deutschen Bundestages (TAB), DLR, Stuttgart, Februar 1992, 79-89.
- [40] Deimel, P. and J. Richter: Preliminary tests of the pipeline steels 15MnNi6-3 and X56TM in high pressure hydrogen gas, *Proc. Technical workshop of the IEA Task VII, Toronto July 12-13, 1984, 243-248.*
- [41] Deimel, P., Hanisch, C. and P. Buller: Tensile properties of the steel 15MnNi6-3 in high purity gaseous hydrogen of various pressures, *Proc. Technical Workshop of the IEA Task VII, Brüssel, May 14, 1987, 119-124.*
- [42] Deimel, P. and C. Hanisch: Tests on the steels 15MnNi6-3 and X56TM in high pressure hydrogen gas of high purity, *Int. J. Hydroge Energy* 14 (1989), 147-151.

- [43] Deimel, P., Leonhard, H. and E. Sattler: Characterisation of the influence of high pressure hydrogen gas on the ductility of the steel 15MnNi6-3, Hydrogen Energy Progress VIII, Proc. 8th World Hydrogen Energy Conf., Honolulu and Waikoloa, Hawaii, USA, July 22-27, 1990, Veziroglu, T.N. and P.K. Takahashi eds., Vol. 3 (1990), 1157-1166.
- [44] Kußmaul, K., Deimel, P., Sattler E. und H. Fischer: Einfluss von Wasserstoff auf ausgewählte Werkstoffe für den Einsatz und die Speicherung von Wasserstoff. Abschlussbericht des Sonderforschungsbereichs 270 „Wasserstoff als Energieträger“ der Universität Stuttgart, H. Rebholz ed. (1998), 221-246.
- [45] Deimel, P. and E. Sattler: Austenitic steels of different composition in liquid and gaseous hydrogen, Corrosion Science 50 (2008), 1598-1607.
- [46] Deimel, P., Burr, W. und E. Sattler: Darstellung der beim duktilen Bruch entstehenden Hohlräume für den Werkstoff X20CrMoV12-1 und das artgleiche Schweißgut, Prakt. Met. Sonderbd. 22 (1991), 661-670.
- [47] Deimel, P. and E. Sattler: Relation between size and density of non-metallic inclusions and the J-integral at crack initiation, Nucl. Engg. and Design 144 (1993), 9-21.
- [48] Sindelar, R. ; Kaufmann, H. ; May, U. ; Krainz, G. ; Hofmeister, F.: Characterization of materials in pressurized hydrogen under cyclic loading at service conditions in hydrogen powered engines. International conference on hydrogen safety, 8. – 10. September 2005 Pisa, Italien, 2005
- [49] Michler, T. and J. Naumann "Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels". Int. J. Hydrogen Energy 35 (2) (2010): 821-832.

Dokumentenlenkung

BMW Group	Dokumentenategorie: Template-Endbericht	Dok.-Nr.: - - -
	Gültigkeitsbereich: LT-13	Version: 1.0
		Status: Freigegeben

Änderungshistorie			
Version	Inhalt	Ersteller, Kurzzeichen Datum	Freigeber, Kurzzeichen Datum
1.0	Erstellung	Naumann, EG-512, 02.06.2017	Meurer, LT-13,

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel MatFuel - Werkstofftechnik für Brennstoffzellenkomponenten	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Naumann, Jörg	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2016
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft Knorrstraße 147 80788 München	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03ET2051C
	11. Seitenzahl 52
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 49
	14. Tabellen 9
	15. Abbildungen 42
16. Zusätzliche Angaben -----	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Jülich Herrn Dr. Michael Gilleßen Zimmerstraße 26-27 10969 Berlin Am: 30.06.2017	
18. Kurzfassung Ein Ziel des Projektes MatFuel war die Weiterentwicklung des im Vorgängerprojekt HYDEE entwickelten kostengünstigen, wasserstoffbeständigen Stahls W24. Dazu wurde bei der Fa. DEW eine seriennahe Schmelze erzeugt. Dieser Stahl W24 wurde im Projekt hinsichtlich Wasserstoffbeständigkeit unter statischer und dynamischer Beanspruchung, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit untersucht. Neben dem lösungsgeglühten Zustand fanden auch Untersuchungen zur Wasserstoffbeständigkeit nach einer Kaltverfestigung statt. Nachgewiesen wurde die sehr gute Wasserstoffbeständigkeit des Stahls W24 sowie dessen Schweißbarkeit und Korrosionsbeständigkeit. Die im Projekt erlangten Erkenntnisse können zur Auslegung, Berechnung und Absicherung künftiger Bauteile für die Wasserstofftechnik im Automobilbau genutzt werden.	
19. Schlagwörter Wasserstoffbeständiger Stahl, Brennstoffzellenkomponenten	
20. Verlag -----	21. Preis -----

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title MatFuel - Material technique for fuel cell components	
4. author(s) (family name, first name(s)) Naumann, Jörg	5. end of project 31.12.2016
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft Knorrstraße 147 80788 München	9. originator's report no.
	10. reference no. 03ET2051C
	11. no. of pages 52
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 49
	14. no. of tables 9
	15. no. of figures 42
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Project executing organisation Jülich Herrn Dr. Michael Gilleßen Zimmerstraße 26-27 10969 Berlin On: 30.06.2017	
18. abstract One aim of the project MatFuel was the further development of the cost-efficient, hydrogen-resistant steel W24 developed in the previous project HYDEE. For this purpose a melt near the series was produced by DEW. This steel W24 was investigated concerning hydrogen resistance under static and dynamic stress, corrosion resistance and weldability. In addition to the solution-annealed state, investigations concerning hydrogen resistance were also carried out after cold-working. The very good hydrogen resistance of the steel W24 as well as its weldability and corrosion resistance were demonstrated. The findings obtained in the project can be used to design, calculate and validate future components for hydrogen technology in automotive engineering.	
19. keywords Hydrogen stable materials, fuel cell components	
20. publisher	21. price