

Wasserstoff Testszenarien

Dieses Dokument ist eine Art Leitfaden für die verschiedenen Systemvarianten zur Forschung und Untersuchung der Wasserstoffsystematiken, die uns bekannt sind. Dabei gibt es zu jeder Variante einen Hinweis auf möglicherweise vorhandene Systeme, die bei einer solchen Anschaffung mit integriert werden und den Kostenrahmen verändern können. Abhängig von den Gegebenheiten muss abgewägt werden, ob es wirtschaftlich darstellbar ist, bereits vorhandene Systeme mit eventuell hohem Aufwand einzubinden. Unter Umständen sind hierbei Einschränkungen bzgl. der Nutzungsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen. Es geht in diesem Papier themenmäßig um Bauteilprüfung unter Wasserstoffatmosphäre und um Wasserstoff-Permeation. Der Bereich Elektrolyse- und Brennstoffzelle wird hier nicht angesprochen. Unsere Aussagen konzentrieren sich auf ingenieurmäßige Betrachtungen und die Darstellung der Systeme aus der Anwendersperspektive.

Bei der Wasserstoffdiffusion bzw. -permeation ist zwischen atomar und molekular vorliegendem Wasserstoff zu unterscheiden. Elektrochemische Methoden erzeugen typischerweise atomaren Wasserstoff, welcher stärker zur Diffusion neigt als der molekulare. Bei den Druckmethoden ist dies in der Regel der molekulare Wasserstoff, wobei hier noch zu prüfen wäre, welche Kombinationen umsetzbar sind. Begünstigende Kräfte für die Diffusion sind Druck, mechanische Verformung und die Temperatur. Eine Kombination dieser Faktoren hat je nach Anwendungsfall den größten Effekt.

Elektrochemische Methoden mit atomarem Wasserstoff

Basierend auf der Annahme, dass in vielen Laboren elektrochemische Systeme wie Potentiostaten/Galvanostaten mit Messzellen existieren und auch Zugprüfmaschinen häufig vorhanden sind, beginnt diese Betrachtung mit der Wasserstoffpermeation mit Hilfe einer **Devanathanzelle**. Hier handelt es sich um einen Mechanismus, dem heute die meisten galvanischen Beschichter Aufmerksamkeit schenken müssen. Bei den verschiedenen Schritten eines solchen Beschichtungsvorgangs bildet sich, entweder durch chemische Reaktion oder durch Anlegen eines Stromes, atomarer Wasserstoff, der die Neigung hat, z.B. an Korngrenzen in ein Metall einzudiffundieren. Der Beschichter muss hier nachweisen, dass die Menge an Wasserstoff, die in das Material eindiffundiert, keine nennenswerte Schwächung der Materialfestigkeit zur Folge hat. Entsprechende Versuche lassen sich mit einer Devanathanzelle durchführen.

Zwischen die beiden Halbzellen dieser Zelle wird das zu untersuchende Material eingeklemmt. Auf der sogenannten Beladeseite wird entweder durch eine Chemikalie oder durch Elektrochemie Wasserstoff erzeugt, während auf der Messseite der diffundierte Wasserstoff gemessen wird.

Um diesen Versuch erfolgreich durchzuführen sind ggf. bestimmte Randbedingungen notwendig. Aufgrund des wissenschaftlichen Hintergrunds sollten diese in veröffentlichten Dissertationen bzw. Publikationen nachgelesen werden.

Zur Durchführung dieses Versuchs wird also eine Devanhanzelle als zentrales Element sowie mindestens ein Potentiostat/Galvanostat und eine entsprechende Chemikalie benötigt. Sind zwei Potentiostaten vorhanden, so kann das Experiment noch gezielter durchgeführt werden. Ergänzend kann die Devanhanzelle temperiert werden und bei vorhandener Zugvorrichtung kann die Probe auch während des Experiments einer Zugbelastung ausgesetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Potentiostaten mit einer **Standardmesszelle**. Hier kann eine Rund- oder Flachprobe als Arbeitselektrode geschaltet und mit kathodischem Potential im Bereich der Wasserstoffbildung polarisiert werden. Gegebenenfalls wird die Zelle zusätzlich temperiert. Nach einer gewissen Einwirkdauer wird die Probe aus der Zelle genommen, in eine Zugmaschine gespannt und bis zum Bruch gedehnt. Dann kann das Bruchbild optisch untersucht und mit dem Bruchbild einer unbelasteten Probe verglichen werden. Auch dies ist eine Methode mit bestimmten Randbedingungen, beim Vorhandensein der genannten Geräte jedoch eine ohne zusätzliche Investition.

Die nächste Variante ist die Verwendung einer sogenannten **TubeCell**. In diesen Zellentyp wird eine Rundprobe eingebaut und in eine Zugmaschine eingespannt. Nun kann die Probe in der Maschine mechanisch belastet werden. Als zusätzliche Belastung kann entweder eine Chemikalie oder eine elektrochemische Methode verwendet werden. Das Bruchbild der Probe ist hier wiederum das Kriterium der Analyse. Diese Zelle wird aktuell nur für Raumtemperatur gebaut. Jedoch könnte diese mit einem Doppelmantel oder mit einer Heizwendel im Zellgefäß bestückt werden, so dass hier temperiert werden kann.

Druckvarianten mit molekularem Wasserstoff

Hier ist die einfachste Methode eine kleiner **Autoklav**, in welchen die zu untersuchende Probe eingelegt und anschließend mit Druck-Wasserstoff befüllt wird. Eine Steigerung wäre eine kleine **Zugvorrichtung** (constant load) oder eine Vierpunkt Biegeprobe, die mit eingespannter Probe mit in den Autoklaven gelegt wird. Hier muss der Autoklav allerdings größer sein. Wird der Autoklav zusätzlich temperiert, ergibt sich ein weiterer Einflussfaktor. Eine solche Anlage liegt preislich im unteren Segment der Druckprüfungen.

Die nächste Variante ist die sogenannte **Hohlprobentechnik**. Eine erste Veröffentlichung dazu gibt es bereits aus dem Jahr 1984 zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Schlachter. [\[LINK\]](#)

Hier wird eine Zugprobe hohl gebohrt. In das Bohrloch wird über eine entsprechende Anlage Wasserstoff mit Druck (bspw. 1000bar) eingebracht. Die Probe kann mit verschiedenen Methoden (SSRT, Cyclic Fatigue) mechanisch belastet werden. Zusätzlich kann sie beheizt werden. Bricht die Probe, so entweicht der darin (und in dem zuführenden Rohrleitungssystem) gespeicherte Wasserstoff in einen die Zugvorrichtung umhüllenden **Vakuumbehälter**. Aufgrund der geringen Wasserstoffmenge und der Art der Versuchsdurchführung muss hier keine ATEX Zone definiert werden, so dass der Aufwand an Sicherheitstechnik überschaubar ist. Die Investitionen für eine solche Anlage liegen mit der Zugprüfmaschine zwischen der vorher genannten (mit den kleinen Autoklaven sowie der statischen Zugprüfung) und der nun Folgenden.

Die aus derzeitiger Sicht umfassendste Ausbaustufe eines solchen Prüfsystems ist eine Anlage bestehend aus einer **Zugprüfmaschine** (vorzugsweise einer Servohydraulik), einem **Autoklaven** (20l und mehr) mit eingebautem **Lastrahmen**, einer **Umhausung** mit Lüftung (zum Fangen des austretenden Wasserstoffs), einem **Gasmanagement** und einer **sicherheitsgerichteten SPS**.

Mit einer solchen Anlage können Proben in einer umgebenden Druckwasserstoff-Atmosphäre mit langsamen Zug-/Druckversuchen oder mit Ermüdungsversuchen im Grunde in Situ untersucht werden. Ein Thermostat sorgt für die entsprechende Temperatur (-40°C bis 200°C). Die für eine solche Anlage notwendigen Sicherheitseinrichtungen machen sie teuer und auch im Betrieb aufwendig.

Die folgende Abbildung zeigt die beschriebenen Methoden in einem Kontext, der deren zunehmenden Möglichkeiten und Investitionsvolumen aufzeigt. Im Anschluss werden die jeweiligen Methoden noch einmal zusammengefasst dargestellt.



1. Standard Messzelle als Beispiel für erste Experimente

Oft sind in den Labors Potentiostaten, Messzellen und manchmal sogar Zugmaschinen vorhanden. In der Korrosionsmesszelle wird eine Zugprobe kathodisch polarisiert, so dass Wasserstoff erzeugt wird. Dieser Wasserstoff dringt (ggf. mit Hilfe von Thioharnstoff und Temperatur) in die Probe ein. Nach einer definierten Zeit wird die Probe aus der Zelle entnommen, in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mechanisch belastet, bis die Probe bricht. Eine "normale" Probe zeigt die typische Einschnürung an der Bruchstelle, eine mit H₂ geschädigte Probe zeigt einen Spröbruch.

Benötigte Ausstattung:

- Potentiostat / Galvanostat
- Messzelle
- Zugprüfmaschine
- Optional: Thermostat

2. Tube Cell für Tests mit einer Zugprobenmaschine

Mit dieser Zelle kann der oben beschriebene Prozess in einem einzigen Schritt durchgeführt werden. Die Rundzugprobe wird gleichzeitig gezogen und elektrochemisch polarisiert. Dadurch kann die Versuchszeit erheblich verkürzt werden.

Benötigte Ausstattung:

- Potentiostat / Galvanostat
- Tube Cell als Messzelle
- Zugprüfmaschine

3. Devanathan Zelle heizbar / nicht heizbar

Eine Devanathan-Zelle, oft auch Doppel-Halbzelle bezeichnet, ermöglicht das Einspannen einer Probe wie bei einer Membran. Auf der linken Seite, meist als Beladeseite benannt, wird elektrochemisch Wasserstoff erzeugt (ggf. auch rein chemisch durch Beize), welcher aufsteigt aber auch durch den Stahl diffundiert. Auf der rechten Seite, meist Messseite genannt, wird elektrochemisch der Wasserstoff-induzierte Strom gemessen. Eine solche Probe, in der Regel eine Flachprobe, kann ebenfalls nach der Polarisierung in der Zugmaschine bis zum Bruch gezogen werden.

Benötigte Ausstattung:

- 1 oder 2 Potentiostat(en) / Galvanostat(en)
- Devanathan Zelle
- Optional: Zugprüfmaschine, Thermostat

4. Devanathan Zelle heizbar / nicht heizbar mit Zugprobenhalter

Geräteausstattung wie unter Pkt. 3, jedoch wird hier die Zugprobe direkt in eine von uns entwickelte **Zugprobenhalterung für Devanathan-Zellen** eingesetzt. Die Probe wird elektrochemisch der Wasserstoffpermeation und mechanisch der Zugbelastung ausgesetzt.

Benötigte Ausstattung:

- 1 oder 2 Potentiostat(en) / Galvanostat(en)
- Devanathan Zelle
- Zugprobenhalter für Devanathan Zelle
- Optional: Zugprüfmaschine, Thermostat

5. Prüfstand zur konstanten Belastung von Proben mit Druckwasserstoff

Diese kompakte Anlage enthält drei kleine Autoklaven, eine Hochdruckpumpe (1000bar) und eine Heizung (200 °C). Die Proben werden mechanisch mit einer kleinen "Constant Load" Zugvorrichtung vorgespannt und komplett in den Autoklaven gelegt (3 Proben gleichzeitig). Dann werden die Autoklaven auf Nenndruck gebracht und geheizt. Durch diese Vorrichtung können Proben von außen mit Druckwasserstoff und mit Temperatur belastet werden. Nach einer definierten Messzeit, wird das Experiment beendet und die Proben werden aus den Autoklaven entnommen. Sind diese nicht gebrochen, dann kann dies durch Einspannen in eine Zugmaschine nachgeholt werden. Das Gleiche kann auch mit 4-Punkt Biegeproben gemacht werden.

Benötigte Ausstattung:

- Prüfstand mit Autoklaven
- Heizung und Steuerung

6. Hohlzugproben-Prüfvorrichtung

Diese Anlage besteht aus einer Zugprüfmaschine (Zug und Druck), einer Druckerhöhungsanlage (1000bar) mit Ventilen und Steuerung, einer Vakuumkammer mit Ventilen und Steuerung und ggf. eine Restgasanalyse.

Die hohlgebohrte Probe wird zunächst evakuiert und dann mit 1000bar Wasserstoff bedrückt. Der Permeationsweg ist hier von innen nach außen. Die Probe ist von einer Vakuumkammer umgeben, die Umgebungsluft wird abgesaugt und der Anwender kann z.B. im Vakuumkreis eine Restgasanalyse durchführen um den diffundierten Wasserstoff zu detektieren. Die Vakuumkammer hat auch eine Schutzwirkung. Bricht die Probe, so entweicht der in Probe und Leitung gespeicherte Wasserstoff in die Kammer und wird abgesaugt. Kein Wasserstoff entweicht in's Labor. Weiterhin gibt es eine Heizvorrichtung für die Probe, womit diese zusätzlich belastet wird. Neben der Dauer des Experiments und der Restgasanalyse kann auch das Bruchbild weitere Informationen über den Verlauf des Experimentes geben. Da eine solche Anlage schon bei deutlich höheren Preisen angesiedelt ist, kann hier auch z.B. zunächst nur der Hochdruckpart geliefert werden. Damit lassen sich solche Projekte aufteilen und ggf. kleinere Budgets aufbrauchen.

Benötigte Ausstattung:

- Prüfmaschine
- Druckerhöhungsanlage (1000bar)
- Vakuumanlage
- Sicherheitsgerichtete Steuerung
- Optional: Restgasanalyse

7. Komplettes H₂ Testsystem für dynamische Belastung mit Druck- und Temperaturbeaufschlagung

Dieser Prüfstand bietet die Möglichkeit, Zugproben im Autoklaven bei Druck- und Temperaturbeaufschlagung mechanisch zu belasten. Damit ist eine große Experimentiervielfalt gewährleistet. Aufgrund der großen Mengen an Wasserstoff 1000 Liter und mehr, die hier schon bei moderaten Versuchsbedingungen austreten können, ist hier ein umfangreiches Sicherheitskonzept mit entsprechender Steuerung notwendig. Eine solche Anlage muss vor der Inbetriebnahme vom lokalen TÜV abgenommen werden.

Benötigte Ausstattung:

- Servohydraulische Zugprüfmaschine
- Autoklave
- Schutzkammer mit Entlüftung über Dach
- Verteilerschrank für Instrumente und Ventile für Gassteuerung und die Gasmessung
- Kyrostat
- Sicherheitsgerichtete Steuerung