

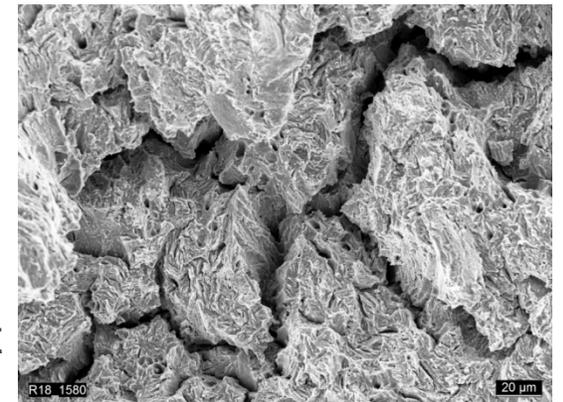


Wasserstoff und Werkstoff – ein Problem?

Anwendungen - Auswirkungen - Forschung

Andreas Klenk

Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

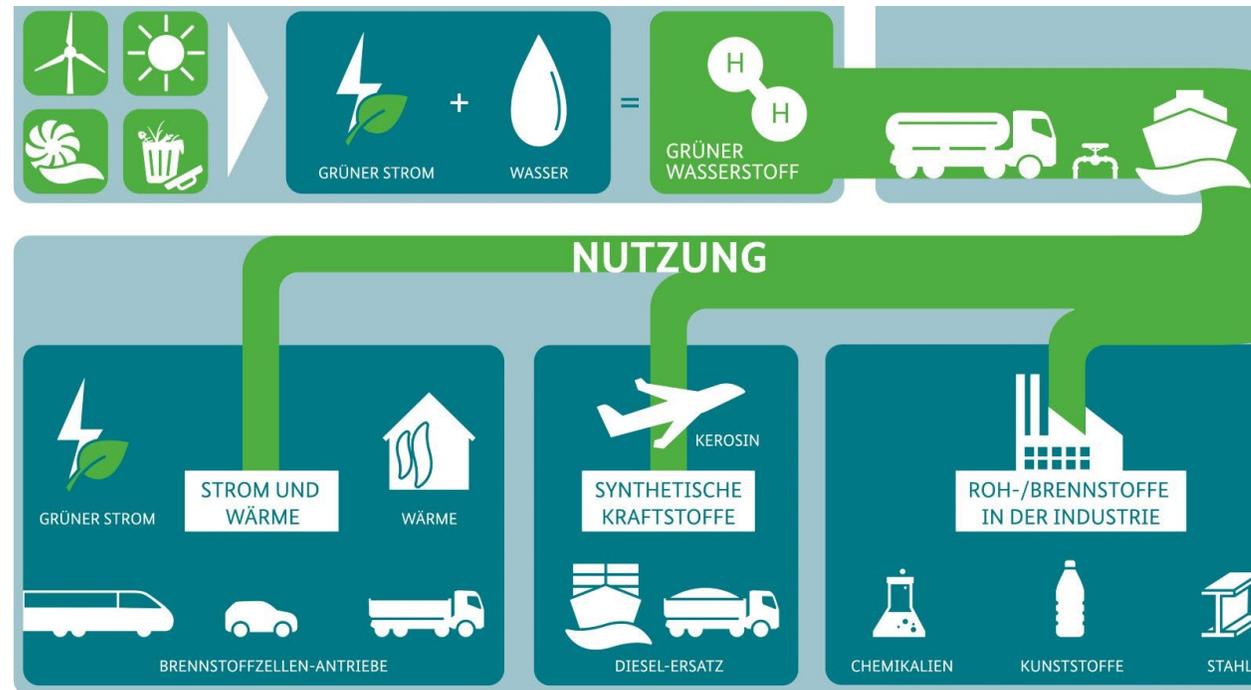


Wasserstoff gewinnt derzeit eine zunehmende Bedeutung vor allem in der Energieforschung und ist „Hoffnungsträger“ der Energiewende geworden

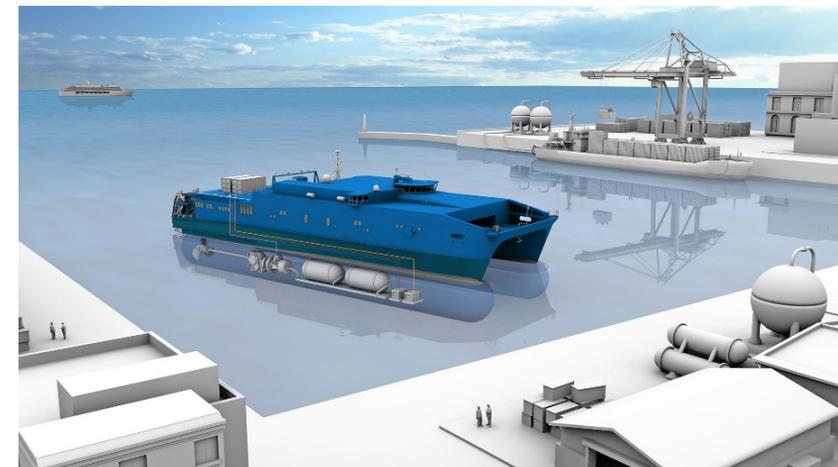
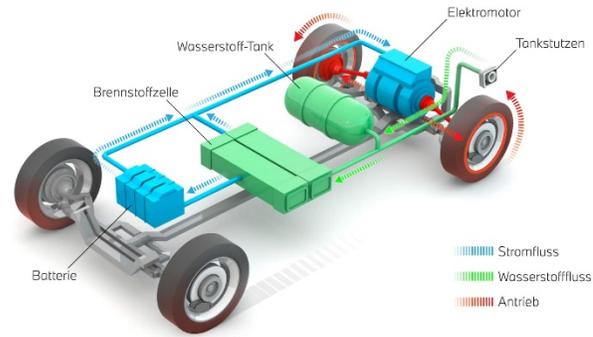
Technische Anwendungen sind nun gefordert → Fragen zur Einsetzbarkeit von Werkstoffen

Wasserstoff-Einfluss wird seit langem untersucht, z.B. für Schadensanalysen, in Chemieanlagen

Neue Schwerpunkte: Herstellung, Speicherung, Transport, Verbrennung



BMBF Kopernikus-Projekte/Wasserstoff



Stationäre Speicher

Tankstelle
Gasnetz
Kraftwerk

Mobile Speicher

Kraftfahrzeug
LKW
Luft-/Raumfahrt

Transport

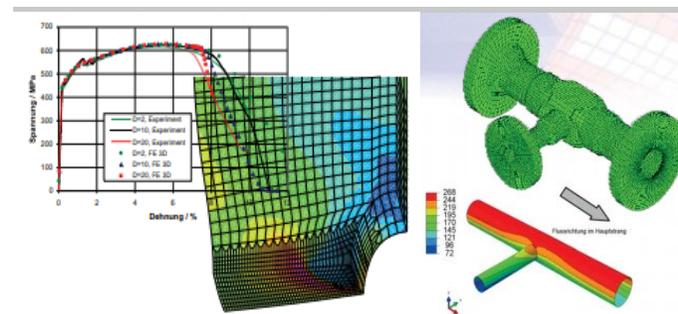
Gasnetz
Trailer

Wandlung

Elektrolyse
Brennstoffzelle
Motor / Turbine



Prüfen



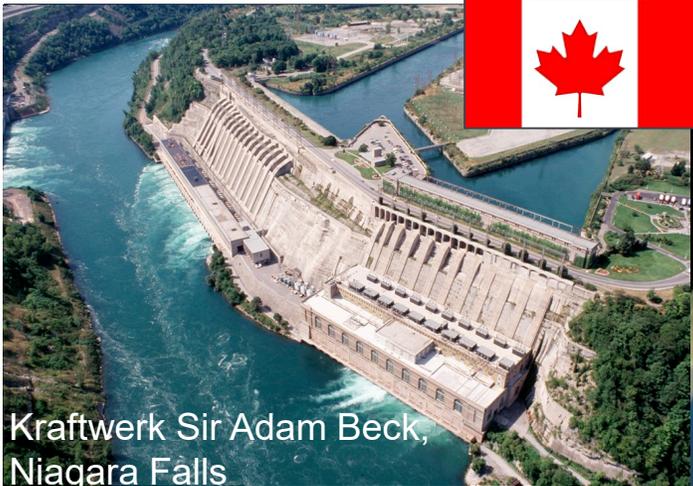
Bewerten



Validieren

- *Einleitung – Aktuelle Anwendungen*
- Entwicklungen
- Technische Herausforderungen und Erfordernisse an den Werkstoff
 - Beispiele (Gasleitungen - Schadensanalytik - Brennstoffzelle - H₂ -Verbrennung)
- Zusammenfassung

Entwicklungen



Commission of the European Communities Government of Québec

EQHHPP

Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project

LBS HQ
Ludwig-Bölkow-Stiftung Hydro-Québec

INDUSTRY

Air Liquide Canada Ltée (CDN), AEG AG (D), Ansaldo Ricerche (I), Blohm & Voß AG (D), BMW AG (D), CONOC Continental Contractors GmbH (D), Daimler-Benz AG (D), DECHEMA (D), Electrolyseur Inc. (CDN), FEDNAV Ltd (CDN), Franco-Lavalin Inc. (CDN), Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (D), GERAD (CDN), Germanischer Lloyd AG (D), Hamburger Hochbahn AG (D), Hamburgische Electricitäts-Werke AG (D), Hamburger Gaswerke GmbH (D), Holsinger GmbH (D), Hamburgische Gesellschaft für Wirtschaftsförderung GmbH (D), Hydrogen Industry Council (CDN), Hydrogen Systems NV (B), Institut Français du Pétrole (F), Joint Research Centre Ispra of the Commission of the European Communities (I), L'Air Liquide SA (F), Linde AG (D), Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH (D), Messer Griesheim GmbH (D), Paul Scherrer Institut (CH), Reederei August Bollen (D), SNC-FW Ltd (CDN), Staatliche Materialprüfungsanstalt der Universität Stuttgart (D), Technische Hochschule Darmstadt (D), Technische Universität Hamburg (D), The LGL Group Ltd (CDN), Thyssen-Nordseewerke GmbH (D), Uhde GmbH (D), Union Electrica Fenosa SA (E), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (E), VTO-Plastank GmbH (D)

Transport Frequency: LH₂: 17 transport cycles per year (Case 1)
MCH: 17 transport cycles per year (Case 2)

Transport Volume: LH₂: 12,500 – 15,500 m³/cycle (Case 1)
MCH: 20,000 – 23,000 m³/cycle (Case 2)



Euro-Québec Hydro Hydrogen Pilot Project (EQHPP), a joint German system development for world wide transportation of liquid hydrogen and the Japanese studies on the same subject, conducted within the WE-NET (world energy net-work) research programme as part of the new ' Sunshine Project'

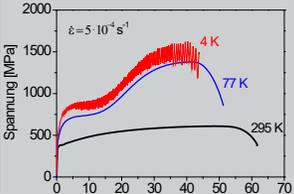
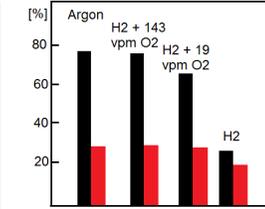
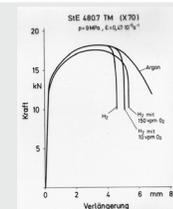
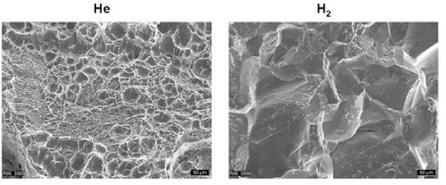
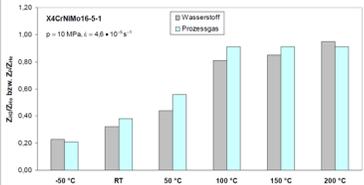
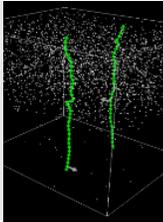
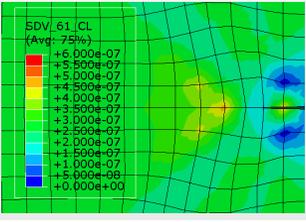
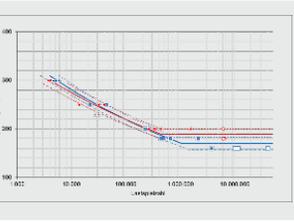
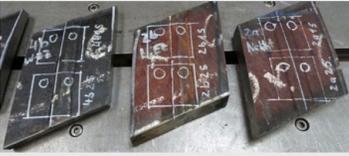
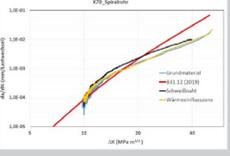
Projektstudie unter Leitung der Ludwig-Bölkow-Stiftung **1989**

- Wasserstoffherstellung aus 100 MW Wasserkraftkapazität in Kanada
- Transport in eigens konzipierte Schiffen (600 GWh Energie in Form von LH2)
- Terminal am Hamburger Hafen → Versorgung von Kraftwerken, Transport

Projekt scheitert an der Finanzierung nach fertiggestellter Konstruktion

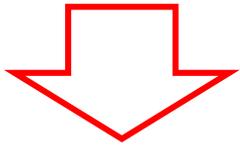
Initiierung von Teilprojekten z.B. BHKW mit Brennstoffzellen in Hamburg, Triebwerksumrüstungen, Betrieb von Stadtlinienbussen...

Projektbeispiele

1985	Projekt	Zielsetzung
1989	Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Projekt	Komponentensicherheit für den Transport von kryogenem Wasserstoff   
1992	SFB 270 Energieträger Wasserstoff	Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff auf Werkstoffe und Schweißnähte in Rohrleitungen  
2002	AVIF A 190	Werkstofftechnik und Auslegungsgrundlagen für den Verdichterbau  
2012	MatFuel & MatHyP	Werkstofftechnik und Kennwerte für Hochdruck-Brennstoffzellenkomponenten   
2020	SyWestH2	Wasserstoffeinspeisung in Gasleitungen und Komponenten  

Wasserstofftransport in Gasleitungen

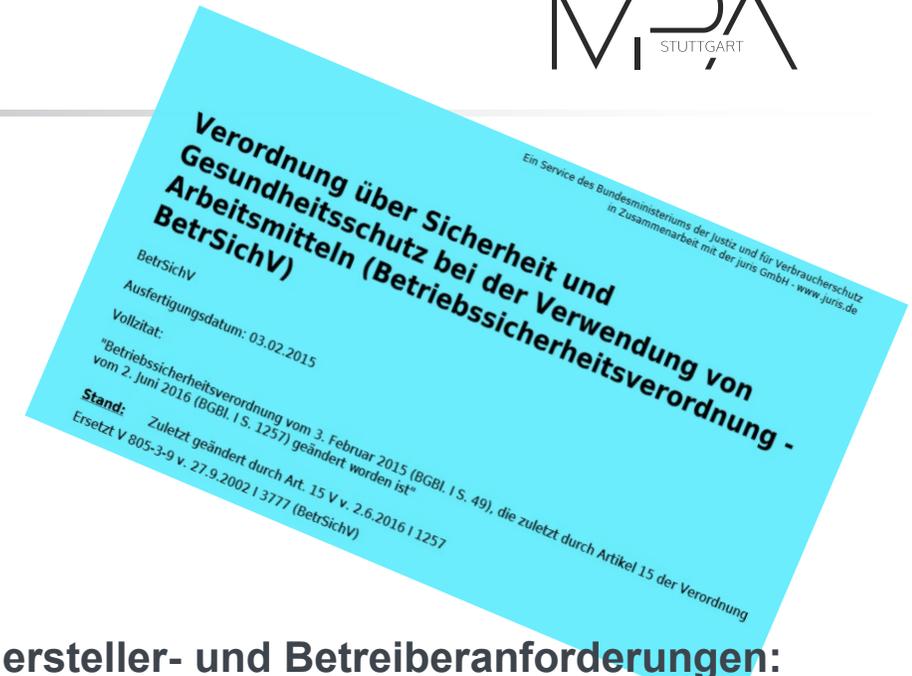
Rissverhalten von Rohrleitungswerkstoffen unter Druckwasserstoffbedingungen



Integrität von Rohrkomponenten zum Wasserstofftransport in Gasleitungen



DVGW-Vorhaben SyWestH2



Hersteller- und Betreiberanforderungen:

- Sicherer Bauteilbetrieb im Einklang mit gesetzlichen Rahmenbedingungen
- Gewichts- und Kostenziele für Herstellung und Überwachung

Notwendige Werkzeuge:

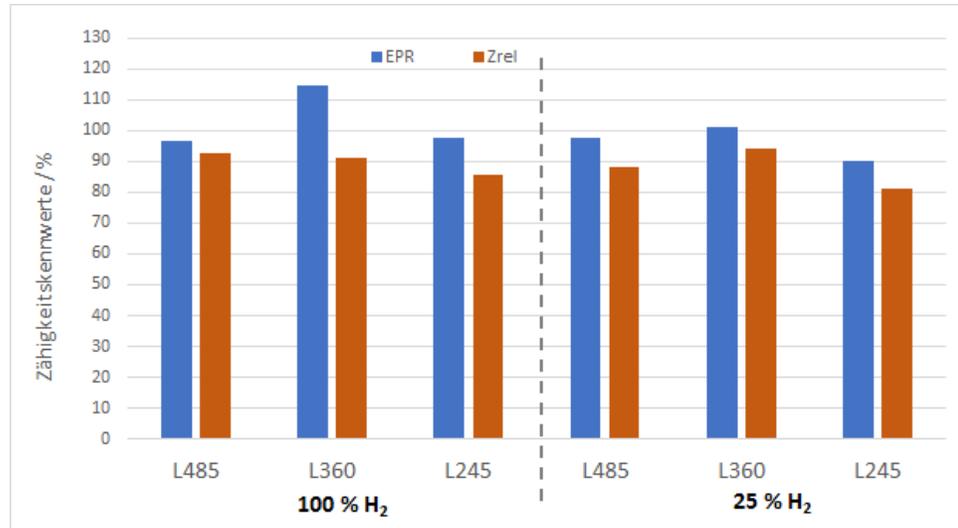
- zulassungsfähige Werkstoffauswahl
- Werkstoffkennwerte, Prüfkriterien und Auslegungsvorgaben

Wasserstofftransport in Gasleitungen

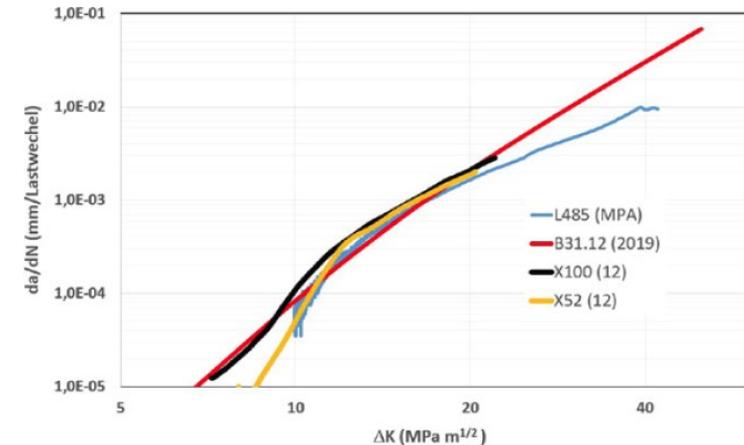
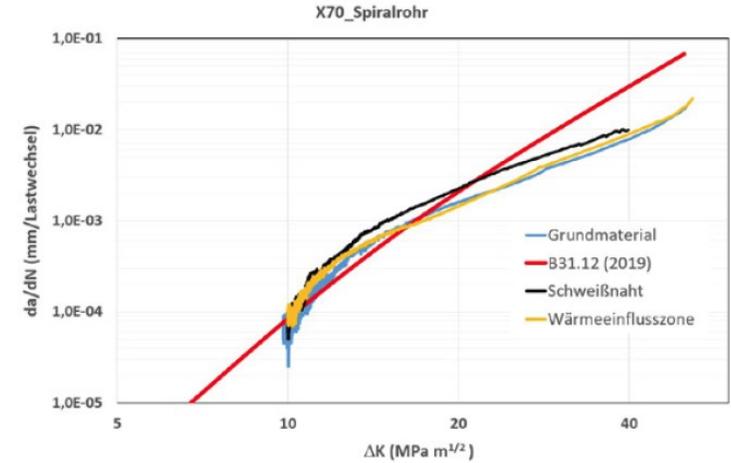
Untersuchungen von Rohrleitungswerkstoffen zum Wasserstofftransport in Gasleitungen zeigen geringe Einflüsse auf das Verformungsvermögen



und die Risswachstumsgeschwindigkeit in bruchmechanischen Versuchen

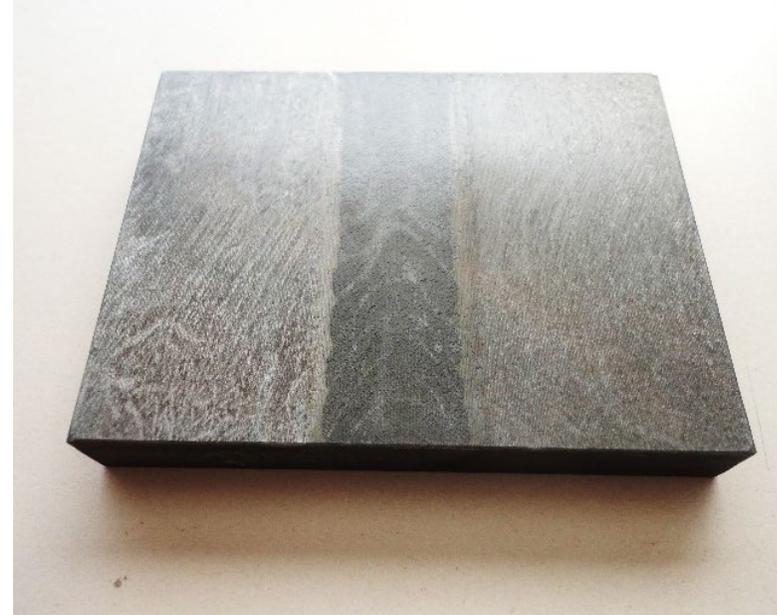
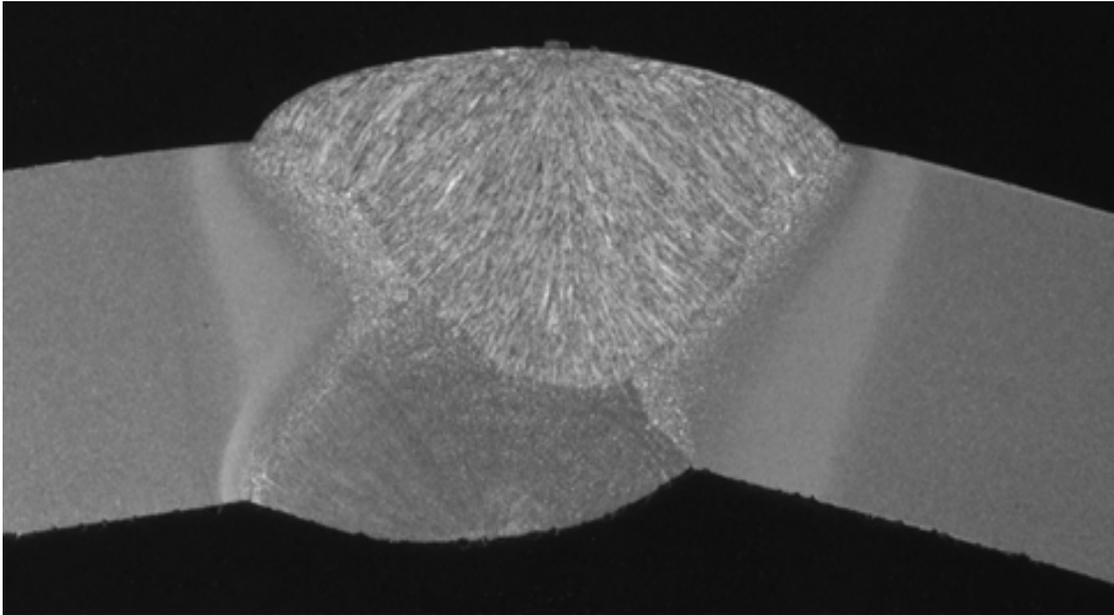


E. Wanzenberg, M. Henel, H. Brauer, E. Tamaske, H. Neumann, A. Großmann, K. Wackermann: Forschungsvorhaben „H₂-PIMS“: Wasserstoff im Erdgasnetz sicher transportieren 3R 06 2019



C. Engel, U. Marewski, G. Schnotz, H. Silcher, M. Steiner und S. Zickler: Bruchmechanische Prüfungen von Werkstoffen für Gasleitungen zur Bewertung der Wasserstofftauglichkeit: Erste Ergebnisse, 3R 10/11 2020

Wasserstofftransport in Gasleitungen



Reale Strukturen müssen berücksichtigt werden:

- Kerbstellen mit Spannungskonzentrationen
- Schweißverbindungen

*Das gilt im Prinzip für jede
Konstruktion!*

Für Anwendungen unter Druckwasserstoff werden in erster Linie austenitische Werkstoffe untersucht

Sensitivität der Werkstoffe auf Basis eines genormten Scheibenberstversuchs:

Der Versprödungsindex errechnet sich aus der bezogenen Differenz der Berstdrücke bei Versuchen unter Helium und Wasserstoff in Abhängigkeit der Druckanstiegsgeschwindigkeit

A. Speitling: Die Versprödung von Stählen und NE-Metallen durch gasförmigen Wasserstoff im Berstversuch, Dissertation TU Braunschweig 1989

G. Lange: Schäden durch Wasserstoff: in Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle

Tabelle 1: Versprödungsindex verschiedener metallischer Werkstoffe.

Werkstoffe	Wärmebehandlung Werkstoffzustand	Härte HV 10	Versprödungs- index E in %	
34 CrMo 4 V	850 °C/40 min/Öl +610 °C/35 min/Luft	330	51–54	Ferrite und Martensite
15 Mo 3 V	900 °C/40 min/Öl +630 °C/35 min/Luft	256	50	
13 CrMo 44 V	930 °C/40 min/Öl +690 °C/35 min/Luft	242	50	
34 CrNiMo 6 V	845 °C/30 min/Öl +610 °C/35 min/Luft	341	61	
X20 CrMoV 12 1 V	1050 °C/30 min/Öl +730 °C/30 min/Luft	290	65	
X5 CrNi 18 9*)	Anlieferungszustand, rekristallisiert	160	33	Austenite
X10 NiCrAlTi 32 20	1080 °C/1 h/Wasser	136	0	
X10 NiCrAlTi K1000	+ Walzen ($\varphi = 56\%$)	355	≤ 9	
X2 CrNiMoN 22 5 3	1060 °C/30 min/Luft	246	56	
Nickel	rekristallisiert	80	ca. 75	Nickelbasislegierungen
Inconel 600	lösungsgelüht	128	ca. 56	
Hastelloy C4	rekristallisiert	255	90,6	
Titan	rekristallisiert	115	49	
Zirkonium	rekristallisiert	154	66	
Vanadium	gewalzt	215	45	
Niob	rekristallisiert	83	44	
Tantal	rekristallisiert	95	57	
Molybdän	gewalzt	264	50	
Aluminium 99,5	rekristallisiert		0	Aluminiumlegierungen
AlZnMgCu 1,5	ausgehärtet		11	
AlMg 4,5 Mn	weich bzw. walzhart		0	
AlMg 3	walzhart	102	0	
AlMg 3	weich	58	≤ 10	
AlMgSi 0,5	weich bzw. hart	34/118	0	
Sinteraluminium				
SAP 4/7/10		78/–	0	
SAP 14		100	≤ 5	
Ni 78 Si 8 B14	amorph	≈ 850	61	
Co 66 Fe 4 Mo 2 Si 16 B12	amorph	≈ 1000	0	
Fe 39 Ni 39 Mo 2 Si 12 B8	amorph	≈ 1000	43	
Fe 40 Ni 40 B20	amorph		90	

*) Martensitbildung durch plastische Verformung im Beultest

Wechselwirkung Wasserstoffschädigung

Zusammenwirken von:

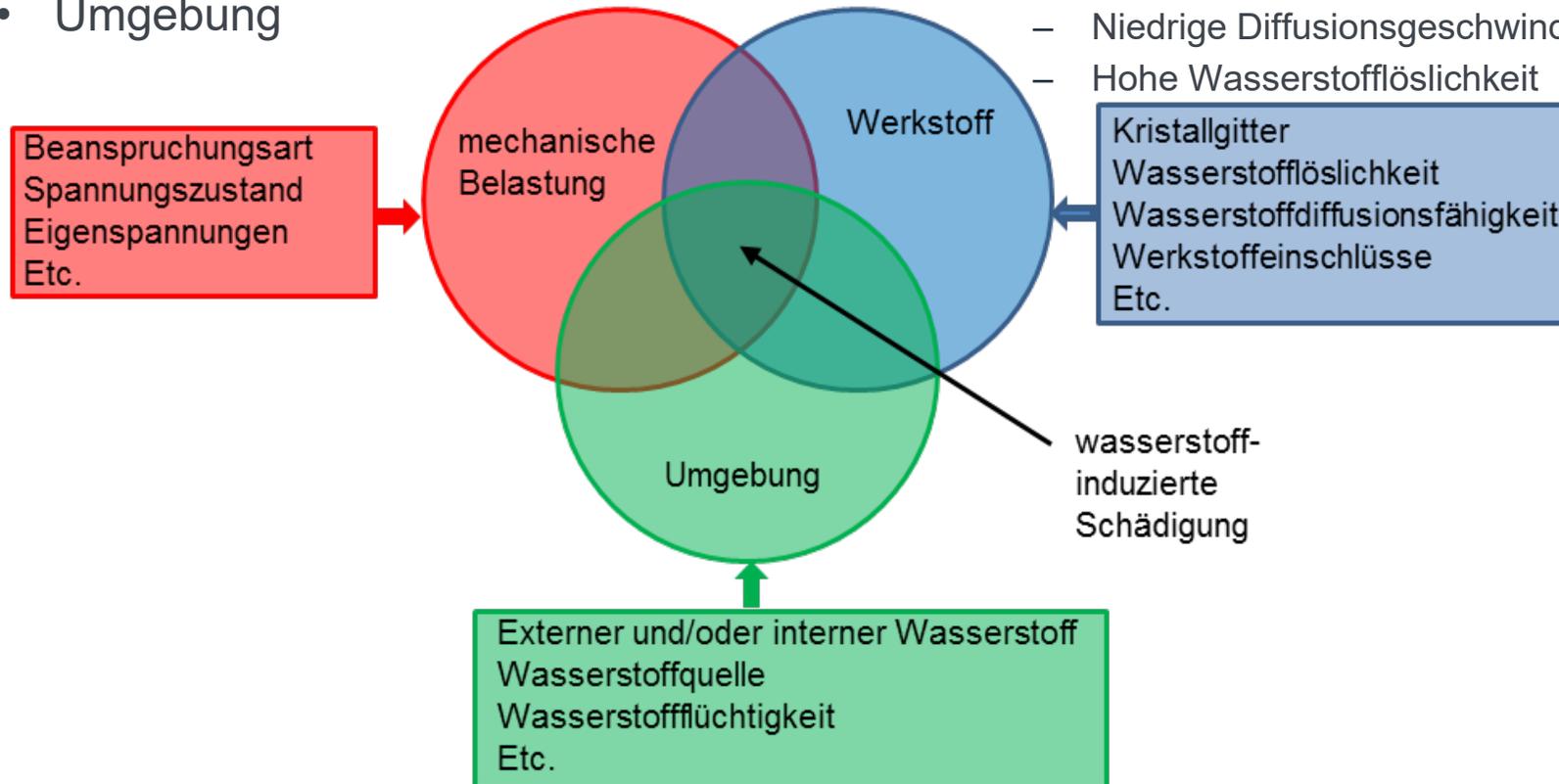
- Belastung
- Werkstoff
- Umgebung

Ferritische Werkstoffe

- Hohe Diffusionsgeschwindigkeiten
- Geringe Wasserstofflöslichkeit

Austenitische Werkstoffe

- Niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten
- Hohe Wasserstofflöslichkeit



Bildquelle:

Barnoush, A.: Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation, Shaker 2009, Zugl.: Saarbrücken, Universität, Diss., 2007

Schädigende Wirkung von Wasserstoff

Wasserstoffbedingte Schäden

Überwiegend an ferritischen und martensitischen Stählen
Wesentliche Eigenschaften des Wasserstoffs

- Extrem hohe Diffusionsgeschwindigkeit im Eisengitter
- Lösung im atomaren Zustand und Ausscheidung im atomaren und molekularen Zustand
- Umsetzung von Eisenkarbid zu Methan (200-500°C)

Wasserstoff gelangt in den Werkstoff durch

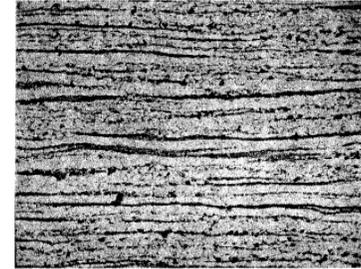
- Kontakt mit Druckwasserstoff als Medium
- Kontakt mit anderen wasserstoffhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten (H₂S, CO, Hydride (Ph,As...))
- Herstellungsbedingt beim Erschmelzen, Schweißen, Galvanisieren, Beizen
- Durch Oxidationsprozesse

Wesentliche Effekte und Erscheinungsformen:

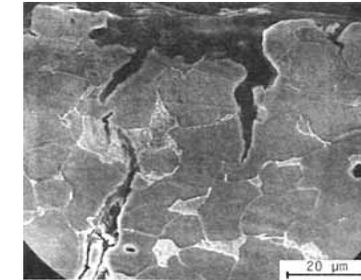
- Versprödende Wirkung des atomaren Wasserstoffs
- Reduzierung der Brucheinschnürung (-70 bis +140°C)
- Fischeugen, Flocken, wasserstoffinduzierte SRK

G. Lange: Schäden durch Wasserstoff: in Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle

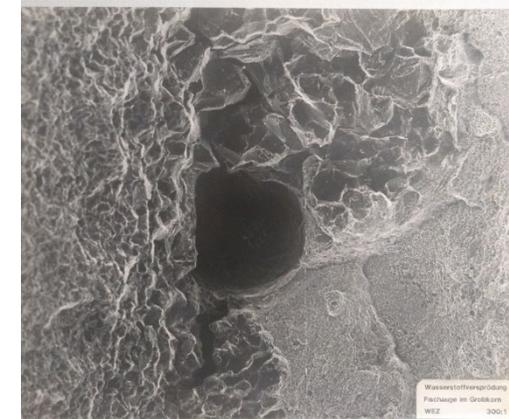
Blistering
Lamination



Stress
oriented
hydrogen
induced
cracking

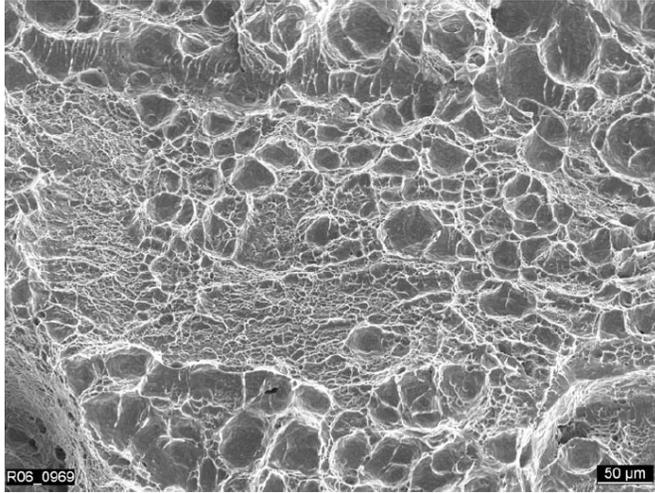


API 579 / ASME FFS-1 – 2016, Part 7



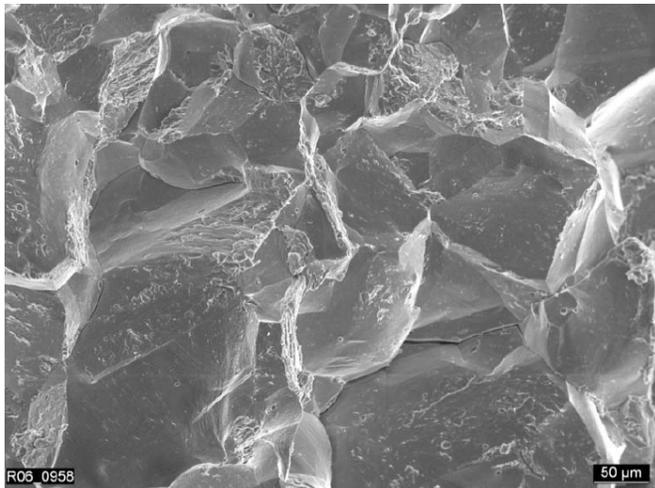
Fischeuge in Grobkorn WEZ

MPA: Bildarchiv

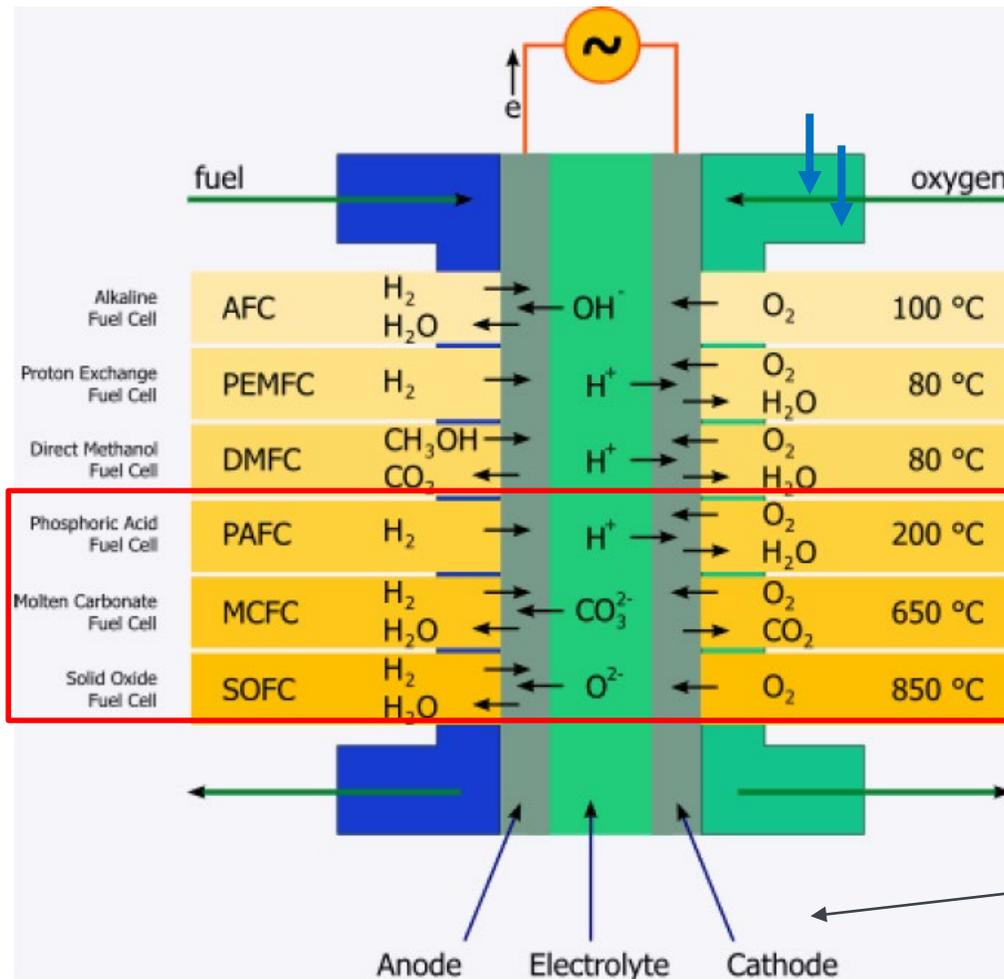


Bruchflächen im Bereich des stabilen Rissfortschritts von zwei in unterschiedlichen Medien (Helium: oberes Teilbild, Wasserstoff: unteres Teilbild) von jeweils 10 MPa Druck im J-R-Versuch bei RT geprüften C(T)20-Proben (20 % seitengekerbt)
Werkstoff X3CrNiMo13-4

P.Deimel, E.Sattler: Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf im Kompressorbau eingesetzte Werkstoffe, FKM, 2007



Ursachenermittlung durch Schadensanalytik

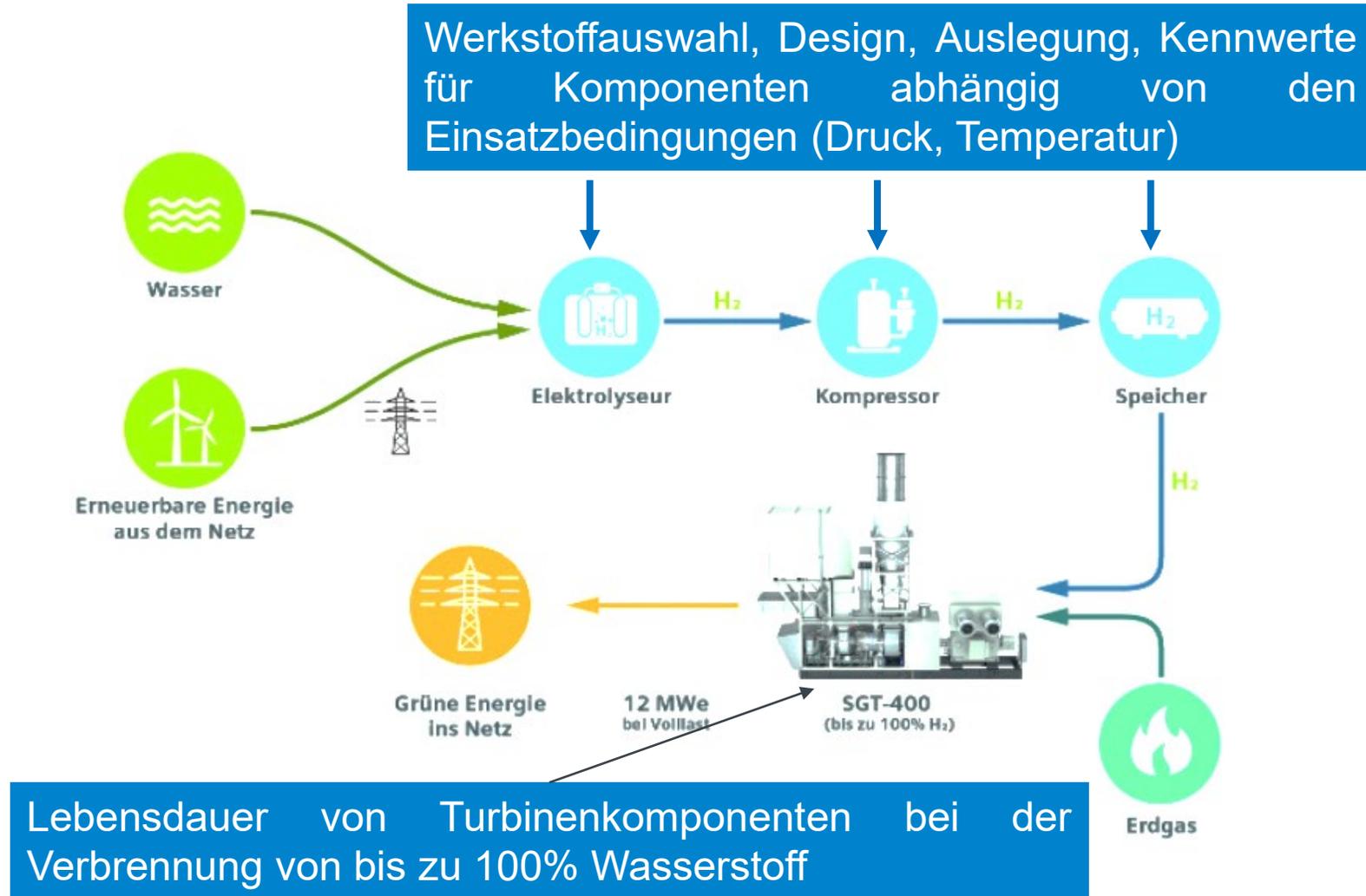


Werkstoffanforderungen:

- Gleichmäßige Temperaturverteilung, geringe Verformung
- Korrosionsbeständigkeit und H₂ Resistenz
- Hohe Kriechfestigkeit
- Dauerhaft hohe Leitfähigkeit

? Lebensdauer Hochtemperaturkomponenten

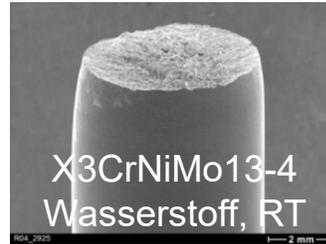
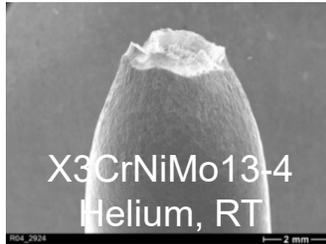
Source: T. Jordan, Forschungszentrum Karlsruhe, C. Spiegel, Fuel Cell Materials



Source: Project Hyflexpower, Siemens

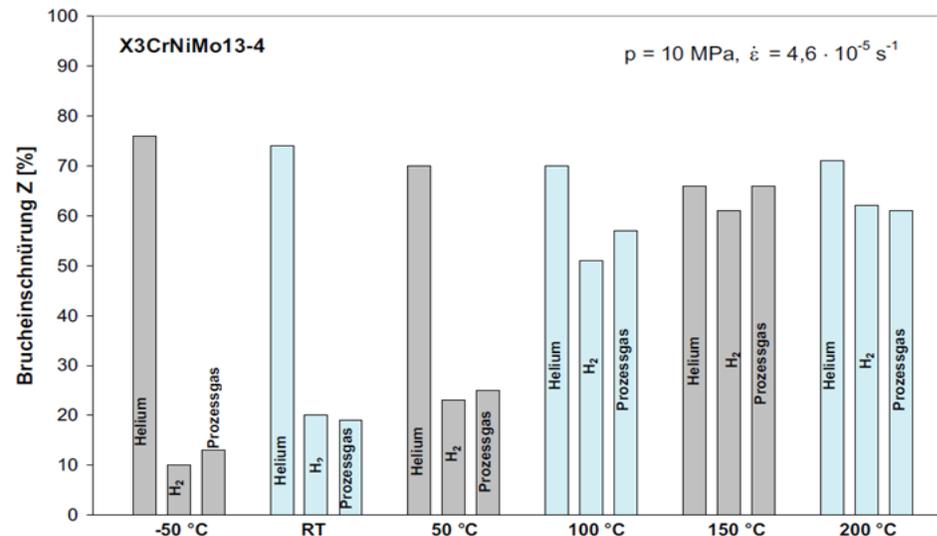
Auswirkung Wasserstoffeinfluss Hochtemperatur

Steigende Temperatur:



Diffusionsgeschwindigkeit
Löslichkeit
Beweglichkeit H-Atome
Reaktionsvermögen

H₂-Einfluss: Reduzierung von (Ermüdungs-)Festigkeit und Verformbarkeit

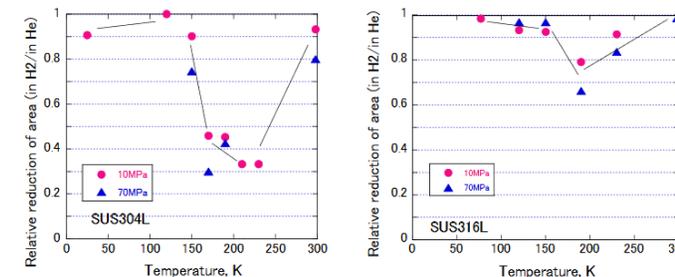


Quelle: AVIF-Vorhaben Nr. 261: Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss auf im Kompressorbau eingesetzte Werkstoffe

Tendenz:

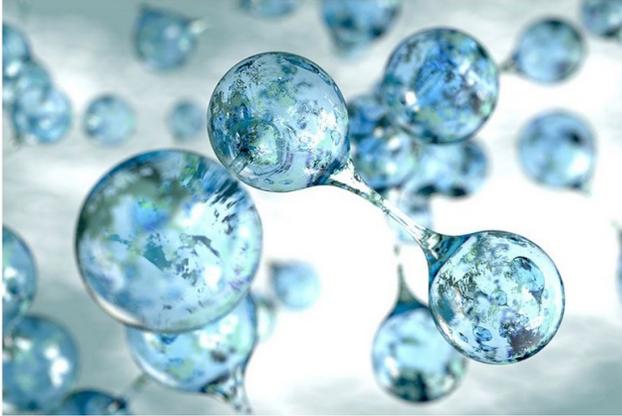
- „Versprödungs-Maximum“ bei -50 °C
- Wasserstoffeinfluss auch bei 200 °C

Analoge Erkenntnisse in Literatur vorhanden, z.B. Toshio Ogata 2015 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.102 012005:



30.09.2020 PRESSEMITTEILUNG Energiewende

Startschuss für Forschungsnetzwerk Wasserstoff



© iStock/smirkdingo

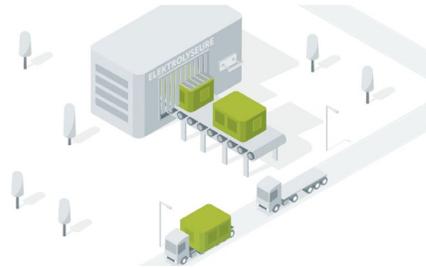
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2020/09/20200930-startschuss-fuer-forschungsnetzwerk-wasserstoff.html>



<https://www.bmbf.de/files/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf>

Leitprojekte Wasserstoff

Bildquelle: BMBF, <https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte>

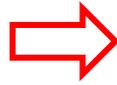


- Spezielle erste Ausschreibung im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms
- Beinhaltet auch große infrastrukturelle Konzepte

Zusammenfassung

Das Medium Wasserstoff kann Auswirkungen auf die Lebensdauer und Sicherheit von Bauteilen haben. Einflussfaktoren auf Änderung der Werkstoffeigenschaften müssen beachtet werden:

- Werkstoff
- Umgebungsbedingungen, z.B. Druck und Temperatur
- Beanspruchung

 Eine quantitative Abschätzung oder Ermittlung des Wasserstoffeinflusses bei der Auslegung von Komponenten ist erforderlich!

Wasserstoff und Werkstoff – ein Problem?

JA

- Wasserstoff bewirkt Veränderungen
- Noch nicht alle Phänomene vollkommen verstanden

NEIN

- Untersuchungen sind möglich
- Kennwerte können ermittelt werden
- Einflüsse können berücksichtigt werden

Forschungsarbeiten sind erforderlich und werden derzeit angegangen



VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERSAMKEIT

Dr.-Ing. Andreas Klenk

✉ Pfaffenwaldring 32, 70569 Stuttgart

☎ 0711/ 685-6

@ vorname.name@mpa.uni-stuttgart.de