

WHITEPAPER

# STAHLKOMPONENTEN IN DER WASSERSTOFFWIRTSCHAFT

---



**SALZGITTER  
MANNESMANN  
FORSCHUNG**

Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

## KAPITEL 1

# EINSATZ VON STAHLKOMPONENTEN IN DER WASSERSTOFFWIRTSCHAFT

## Betriebssicherheit und Materialqualifizierungen

Zur erfolgreichen Umsetzung der Energiewende mit dem Ziel Klimaneutralität kommt dem Energieträger Wasserstoff eine zentrale Bedeutung zu. Wasserstoff kann zum einen direkt eingesetzt werden (z. B. Verbrennung oder Stahlherstellung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel), zum anderen mit Hilfe von Brennstoffzellen in Elektrizität umgewandelt werden, um direkt in das vorhandene Stromnetz eingespeist zu werden oder um Elektromotoren anzutreiben.

Wenn Wasserstoff durch Elektrolyse aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen wird, z. B. aus Wind- oder Solarenergie, spricht man von Grünem Wasserstoff. Die Herstellung und Nutzung sind klimaneutral, denn als „Abgas“ entsteht lediglich Wasserdampf. Neben der Erzeugung und Nutzung von Grünem Wasserstoff gewinnen auch Transport und Speicherung eine immense Bedeutung, denn die Elektrolyse wird zukünftig aus Gründen der Effizienz dezentral stattfinden. Windenergie wird beispielsweise in Offshore-Windparks anvisiert, um durch die hohen Volllaststunden hohe Leistungen zu erzielen. Der erzeugte Wasserstoff muss zum Verbraucher transportiert und zwischengespeichert werden. Wasserstoff-Druckgas stellt die favorisierte Lösung dar.



Es gibt europaweite Anstrengungen, ein Rohrleitungsnetz zu installieren [1]. Bestehende Erdgasleitungen sollen für Wasserstoff umgewidmet und durch einen hohen Anteil an neuen Wasserstoffleitungen ergänzt werden. Weiterhin stehen Wasserstoff-Fahrzeuge und -Tankstellennetze im Fokus, mit großem Bedarf an stationären und mobilen Hochdrucktanks und industriellen Zuleitungen. In allen Feldern bieten sich Stahlkomponenten an. Stahlkomponenten sind langlebig, recyclebar und besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften. Daneben wird die Stahlherstellung künftig in CO<sub>2</sub>-armen Produktionsprozessen erfolgen, wie im Projekt [SALCOS](#) [2] von der Salzgitter AG vorangetrieben.

Eine wesentliche Grundlage für die Akzeptanz einer Wasserstoffwirtschaft ist die Betriebssicherheit der zugehörigen Komponenten. Der Einsatz von Stahlwerkstoffen für die Wasserstoffinfrastruktur, z. B. in Rohrleitungen, erfordert eine sichere Auslegung aller Komponenten gegen Druckwasserstoff. Die Stahlrohre benötigen genügend Tragfähigkeit, um mechanischen Belastungen standzuhalten, und müssen gleichzeitig ausreichenden Widerstand gegenüber einer wasserstoffinduzierten Veränderung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Um die Betriebssicherheit zu gewährleisten, werden relevante Kennwerte der Stähle definiert und ermittelt. Geeignete Materialprüfungen stellen sicher, dass die Werkstoff- und Bauteileigenschaften die geforderten Anforderungen erfüllen.

[1] *Gas to climate: European Hydrogen Backbone. The European Hydrogen Backbone (EHB) initiative, July 2022*

[2] *Salzgitter Low CO<sub>2</sub> steel making – SALCOS, Salzgitter AG, WE are steel green, SALCOS®, Juli 2022, [www.salzgitter-ag.com](http://www.salzgitter-ag.com)*

### Inhalt:

- 01** Einsatz von Stahlkomponenten in der Wasserstoffwirtschaft
- 02** Wechselwirkung von Wasserstoff und Stahl
- 03** Eigenschaften metallener Werkstoffe in Druckwasserstoff
  - Teil 1: Auslagerungsversuch
  - Teil 2: Trägergasheißeextraktion
  - Teil 3: Langsamer Zugversuch
  - Teil 4: Ermüdungsversuch
  - Teil 5: Bruchmechanik
  - Teil 6: K<sub>1H</sub>-Versuch
  - Teil 7: Berstversuch
- 04** Anwendungsbereiche
  - Teil 1: Leitungsrohre
  - Teil 2: Röhrenspeicher
  - Teil 3: Hochdrucktanks und Hochdruckleitungen
  - Teil 4: Edelstahlrohre



Ein Teil unseres Wasserstoff-Teams (v. l.) Dr. Georg Golisch, Dr. Nikolai Jacob, Dr. Elke Wanzenberg, Dr. Paul Neddermann, Dr. Juliane Mentz, Dr. Susanne Höhler

*Für unsere Qualifizierungen und Entwicklungen rund um Komponenten für die Wasserstoffwirtschaft nutzen wir die breite Kompetenz und die experimentellen Möglichkeiten der Salzgitter Mannesmann Forschung.*

## ÜBER UNS

# H2STEELAB

### Wasserstoff, aber sicher

Als führendes europäisches Stahlforschungsunternehmen haben wir jahrzehntelange Erfahrung, sowohl in der Stahlrohrherstellung und -anwendung als auch in der Materialprüfung und -qualifizierung unter Druckwasserstoff. Aus der langjährigen Mitarbeit in Normungsgremien im Stahlrohrbereich heraus haben wir das Ziel, auch die Regelwerke für die Wasserstoffwirtschaft mitzugestalten. In zahlreichen öffentlich geförderten Projekten stehen wir im internationalen Austausch mit Expertinnen und Experten aus der Branche.

Prüfungen von Stahlproben in Druckwasserstoff führen wir seit Jahrzehnten durch. Wir entwickeln die Stähle und Herstellungsprozesse für Stahlanwendungen in der Wasserstoffinfrastruktur weiter. Für die Hochskalierung von Menge und Druck in der aufkommenden Wasserstoffwirtschaft etablieren wir weitere Prüfungen.

Der Teufel steckt bei diesem kleinen Molekül im Detail! Daher müssen die Prüfanlagen mit nötiger fachlicher Erfahrung und ausreichenden Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden. Ein Baustein für die neuen Prüfungen ist das neue Wasserstofflabor H2SteelLab, das wir derzeit aufbauen. Viele bereits vorhanden und neue Versuchsanlagen werden wir darin bündeln. Auf 150 Quadratmetern Laborfläche werden wir zahlreiche Prüfplätze für verschiedene Versuchseinrichtungen mit Gasdrücken für Wasserstoffgas und Wasserstoffgas-Gemische bis 400 bar effektiv und sicher betreiben können.

#### **Sicherer Einsatz von Stahlkomponenten**

Die nachfolgenden Kapitel behandeln wichtige Grundlagen zur Wechselwirkung von Stahl und Wasserstoff, relevante Prüftechniken und Anwendungsbeispiele für die Wasserstoffinfrastruktur.

## KAPITEL 2

# WECHSELWIRKUNG VON WASSERSTOFF UND STAHL

## Wasserstoffversprödung sicher vermeiden

Bei der Anwendung von Stahlkomponenten für die Wasserstoffwirtschaft taucht der Begriff der Wasserstoffversprödung immer wieder auf – und damit eine mögliche Verunsicherung. Die Mechanismen und Einflüsse auf die Eigenschaften, die sich dahinter verbergen, müssen verstanden werden und können für den sicheren Einsatz von Stahlkomponenten beherrscht werden. Beim Eindringen von Wasserstoff in das Stahlgefüge besteht die Gefahr der Wasserstoffversprödung. Vom Stahlgefüge aufgenommener Wasserstoff diffundiert durch das Metallgitter, reichert sich an lokalen Spannungsspitzen an, besetzt Wasserstofffallen, verändert die Beweglichkeit von Versetzungen oder destabilisiert Korngrenzen. All dies kann zu Veränderungen in den mechanisch-technologischen Eigenschaften des Bauteils führen und unter ungünstigen Umständen einen vorzeitigen Ausfall des Bauteils bewirken.

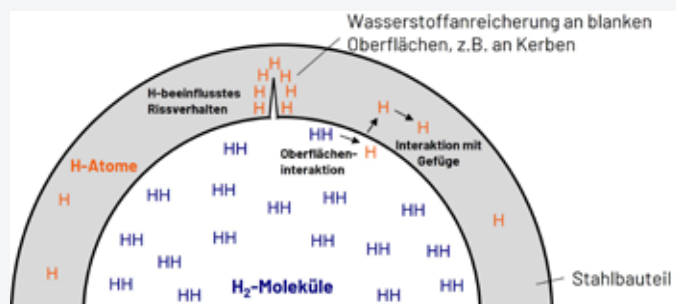
Ob und in welchem Ausmaß Wasserstoffversprödung auftreten kann, entscheidet sich allerdings erst im Zusammenspiel von vorliegendem Medium, Werkstoff sowie dem am Bauteil anliegenden Spannungszustand. Voraussetzung für das Auftreten von Wasserstoffversprödung ist immer die Aufnahme von Wasserstoff in das Metallgitter. Je nach vorliegendem Medium unterscheiden sich die Mechanismen der Wasserstoffaufnahme und in der Folge insbesondere die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs. Der Anwendungsfall von gasförmigem Druckwasserstoff ist ein anderer als der Sauerstoffkorrosion oder der elektrochemischen Beladung, bei denen große Mengen an Wasserstoff in den Stahl eindringen.

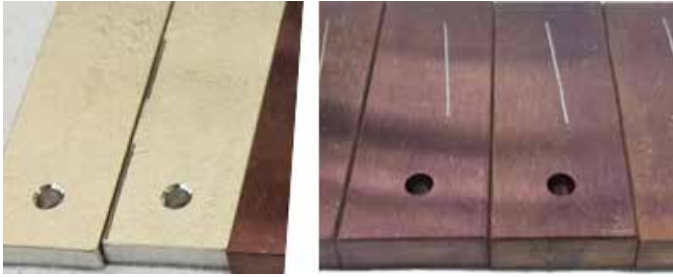
Eine Aufnahme von Wasserstoff im Metallgitter findet nur als Wasserstoffatom (aus dem gasförmigen Medium) oder als  $H^+$ -Ionen (aus der flüssigen Phase) statt; Wasserstoffmoleküle können nicht in das Metallgitter eindringen. Beim Vorliegen von gasförmigem (Druck-)Wasserstoff müssen die Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche adsorbieren (d. h. anbinden, anlagern) und

dort zu Wasserstoffatomen dissoziieren (d. h. sich aufspalten), damit ein Durchtritt des Wasserstoffatoms durch die Oberfläche und eine anschließende Absorption (d. h. Aufnahme) im Metallgitter ermöglicht wird. Ein Großteil des atomaren Wasserstoffes an der Metalloberfläche rekombiniert allerdings wieder zu Wasserstoffmolekülen, nur ein geringer Teil des Wasserstoffes dringt in das Metallgitter ein. Voraussetzung für diesen Prozess ist eine aktive blanke Metalloberfläche. Schon das Vorliegen einer natürlichen Stahloberfläche (mit Oxid- oder Passivschicht an der Metalloberfläche oder die Belegung der Metalloberfläche mit Sauerstoff) unterbindet diesen Prozess der Wasserstoffaufnahme wirksam. Da die verwendeten Bauteile i. d. R. vor dem Betrieb in Druckwasserstoff in Luftatmosphäre sind, liegt im Normalfall – auch bei optisch blanker Erscheinung – eine dünne Oxidschicht auf der Stahloberfläche vor, so dass eine Wasserstoffaufnahme zunächst verhindert wird. Ein Aufbrechen dieser Oxidschicht bspw. durch plastische Verformung oder bei Ermüdungsbelastung, kann aber zu Stellen mit blanker Metalloberfläche und lokalem Wasserstoffeintrag führen.

In unseren Untersuchungen wurden verschiedene Rohrwerkstoffe in Druckwasserstoff für unterschiedlich lange Zeiten ausgelagert und ihre resultierenden Wasserstoffgehalte ermittelt. Stahlproben wurden mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen einander gegenübergestellt:

- / Proben ohne besondere Oberflächenbearbeitung
- / Proben mit frisch angeschliffener Oberfläche, so dass die natürliche Oxidschicht entfernt war
- / Proben nach einer thermischen Alterung (60' 250 °C) mit eingebrachter Beschädigung der Oxidschicht.





Coupons für Auslagerungsversuche, links: ohne Oberflächenbearbeitung oder angeschliffene Oberfläche (kein optisch erkennbarer Unterschied), rechts: nach thermischer Alterung mit eingebrachter Beschädigung.

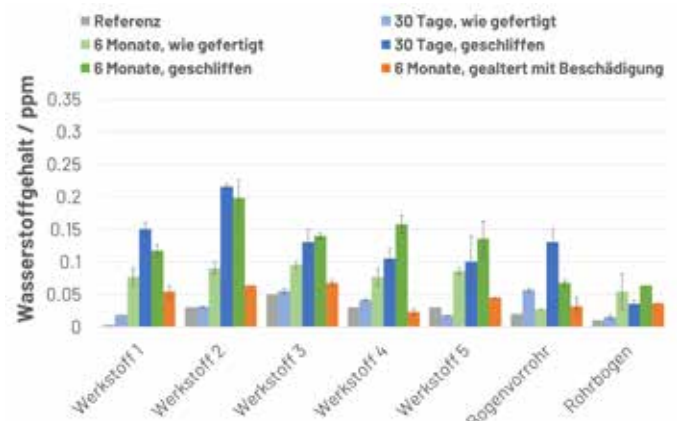
Die Wasserstoffaufnahme aus der Druckgasphase war stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben. Bei einer Auslagerungsdauer von bis zu 30 Tagen wurde nur an Proben mit frisch geschliffenen Probenoberflächen eine Wasserstoffaufnahme beobachtet. Erst bei einer längeren Auslagerung von sechs Monaten konnte auch bei Proben mit nicht frisch angeschliffener Probenoberfläche eine sehr geringe Wasserstoffaufnahme beobachtet werden.

Proben mit einer gealterten Probenoberfläche zeigten selbst bei mit einer Beschädigung versehenen Probenoberfläche auch nach sechs Monaten Auslagerungszeit keine signifikante Wasserstoffaufnahme.

Insgesamt waren die gemessenen Wasserstoffgehalte mit  $< 0,25$  ppmw sehr gering und sind keinesfalls zu vergleichen mit Wasserstoffgehalten, die nach einer elektrolytischen Beladung oder unter Sauerstoffbedingungen entstehen können (2-4 ppmw bei NACE Standard Sauerstoffbedingungen).

Für Bauteile in Wasserstoffanwendungen bedeutet das, dass die Werkstoffe grundsätzlich sehr wenig Wasserstoff aus der Druckgasphase aufnehmen. Ist allerdings eine mechanische Beschädigung (Anriss, Kerbe etc.) im Bauteil vorhanden, oder liegt eine plastische Dehnung vor, kann lokal eine erhöhte Wasserstoffaufnahme stattfinden.

Die Wasserstoffaufnahme kann schon durch recht geringe Mengen von Sauerstoff im Medium (ab ca. 100 ppmv) verhindert werden [1]. Sauerstoff hat eine hohe Affinität zur Metalloberfläche. Durch Belegung der Metalloberfläche mit Sauerstoff wird die Absorption des Wasserstoffs auf der Metalloberfläche und damit die Aufnahme von Wasserstoff im Stahlgefüge verhindert. Aus dem Bereich der Sauerstoffkorrosion bekannte Effekte wie HIC (Hydrogen Induced Cracking) treten unter Wasserstoff-Druckgasanwendungen nicht auf, da hierfür weit größere Mengen an Wasserstoff im Stahlgefüge notwendig sind. Beim HIC rekombinieren H-Atome im Stahlgefüge zu  $H_2$ -Molekülen, bauen im Gefüge einen hohen Gasdruck auf und verursachen so, auch ohne das Anlegen einer äußeren Spannung, Risse im Bauteil. Dagegen sind typische Auswirkungen der Wasserstoffversprödung unter Druckgasanwendungen i. d. R. reduzierte Duktilitätskennwerte wie Bruchdehnung und Brucheinschnürung, reduzierte Bruchzähigkeit, beschleunigter Rissfortschritt sowie eine Degradation des Ermüdungsverhaltens.



Wasserstoffaufnahme nach Auslagerung verschiedener Leitungsrohrwerkstoffe

<sup>1</sup> NATURALHY Projekt: "Preparing for the hydrogen economy by using the existing natural gas system as a catalyst". Cordis proj. ref. 502661, Program FP6-SUSTDEV, 2004-2009, Final Public Presentation NaturalHy, 19.11.2009, Groningen, Niederlande

## KAPITEL 3

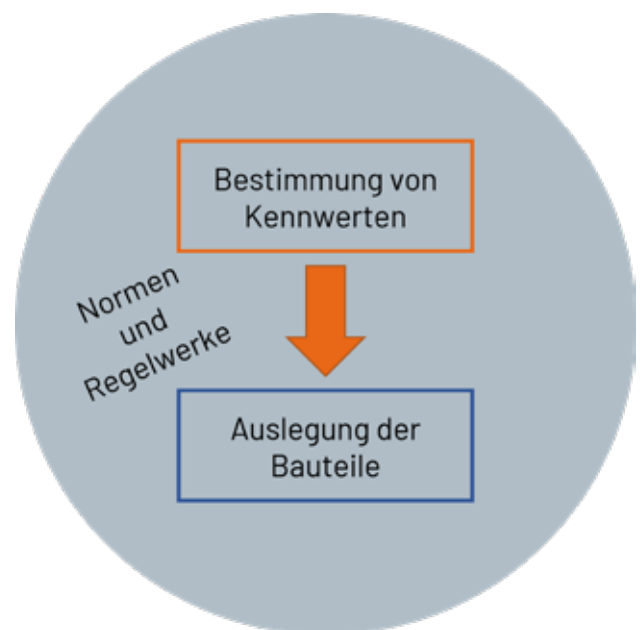
# EIGENSCHAFTEN METALLENER WERKSTOFFE IN DRUCKWASSERSTOFF

Sind unsere Werkstoffe und Bauteile H<sub>2</sub>Ready?

## VORWORT

Das Verhalten der Bauteile in Wasserstoffanwendungen und das Auftreten einer möglichen Wasserstoffversprödung hängt von den Eigenschaften des Werkstoffes und des Bauteils ab, wie Festigkeit, Gefüge, Legierung, eventuell vorliegende Anrisse oder Kerben, sowie von den anliegenden Betriebsbedingungen wie Wasserstoffdruck, Wasserstoffgehalt, Druckschwankungen, Temperatur etc.

Für einen sicheren Betrieb müssen die Eigenschaften der Werkstoffe unter den geforderten Betriebsbedingungen bekannt sein und in Versuchen zuverlässig ermittelt werden können. Zur Bewertung der Werkstoffe und Bauteile für Wasserstoffanwendungen gibt es eine Vielzahl von Prüfmethoden, die entweder definierte Kennwerte ermitteln oder vergleichende mechanische Untersuchungen in Wasserstoff erlauben. Je nach Notwendigkeit, Bedarf und Aussagekraft haben alle Prüfmethoden ihre Berechtigung. Hier ist es Aufgabe der Normungsgremien, die für eine sichere Auslegung der Bauteile relevanten Kennwerte zu definieren und die entsprechenden Anforderungen in den Normen und Regelwerken festzulegen. Unterschiedliche Anwendungen ziehen unterschiedliche Anforderungen an die Werkstoffe nach sich. Unsere Labore verfügen über ein großes Portfolio von Prüftechniken, um Werkstoffe und Bauteile in betriebsrelevanten Prüfungen unter Wasserstoff zu testen. Zudem befinden wir uns in der Bauphase für unser neues Wasserstofflabor, das H<sub>2</sub>SteelLab, in dem wir unsere jetzt schon vielfältigen Wasserstoff-Prüftechniken konzentrieren und um eine neue Prüfanlage für bruchmechanische Prüfungen unter Wasserstoff erweitern.



## TEIL 1:

# AUSLAGERUNGSVERSUCH

## Wasserstoffaufnahme in Druckwasserstoff

Durch die Einwirkung von Druckwasserstoff auf Stahl können Schäden entstehen. Die Ursache dafür ist, dass der Wasserstoff zunächst in den Stahl eindringen und dann eine Wasserstoffversprödung hervorrufen kann. Eine Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase durch den Stahl ist unter normalen Bedingungen nicht zu erwarten, weil die Werkstoffoberfläche bereits mit Sauerstoff belegt und somit die Adsorption unterbunden ist. Unter besonderen Umständen jedoch, z. B. bei einer plastischen Verformung des Stahls und/oder einer Aktivierung der Oberfläche im Beisein von Wasserstoffgas, kann eine signifikante Wasserstoffaufnahme stattfinden. Mit Hilfe der Auslagerungsversuche können Proben verschiedener Stahlsorten unter Druckwasserstoff beladen und die Gesamtgehalte an Wasserstoff in der Probe ermittelt werden. Dabei können diverse Parameter wie Oberflächenzustand, Gasdruck, Temperatur und Auslagerungsdauer variiert werden.

Die quantitative Analyse des aufgenommenen Wasserstoffes erfolgt mit einem Gerät auf Basis der Trägergasheißextraktion bei Temperaturen von bis zu 900 °C.



Coupons für die H<sub>2</sub>-Auslagerung



Autoklav für die H<sub>2</sub>-Auslagerung



Für TGHE-Messungen nutzen wir ein Bruker G4 Phoenix.

TEIL 2:

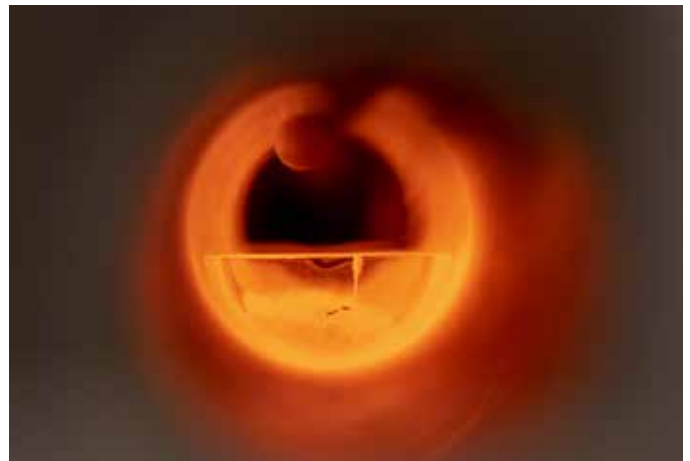
## TRÄGERGAS- HEISSEXTRAKTION

### Qualitative Bestimmung von Wasserstoff in Metallen

Die Trägergas-Heißextraktion (TGHE) ist eine Methode, mit der die Bestimmung von Wasserstoffdiffusion und -konzentration im Metallgefüge schnell und äußerst präzise bei sehr kleinen Wasserstoffgehalten im ppb-Bereich ermöglicht wird. Durch gezieltes Aufheizen der zu prüfenden Probe wird Wasserstoff freigesetzt und mit einem Trägergas (Stickstoff) zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor transportiert. Mit Hilfe eines Infrarot-Ofens können je nach Fragestellung Temperaturen von 25 °C bis maximal ca. 900 °C erreicht werden. Zusätzlich zu Versuchen bei konstanten Temperaturen (isotherm) können auch Temperaturrampen oder -stufen angewandt werden, mit denen Informationen über unterschiedlich gebundenen Wasserstoff erhalten werden können. Messungen von größeren Probenstücken (z. B. geschweißte Proben gemäß ISO 3690) sind dank des großen Durchmessers (ca. 28 mm) des Auslagerungsrohres möglich. Für TGHE-Messungen steht ein Bruker G4 Phoenix zur Verfügung. Mit dem Bruker G8 Galileo verfügen wir zusätzlich über die Möglichkeit, den Gesamtwasserstoff in einem Prüfstück zu ermitteln. Letzteres erfolgt mit Hilfe der sog. Schmelzextraktion.



Probe vor der TGHE-Messung und glühende Probe während der TGHE-Messung





## TEIL 3:

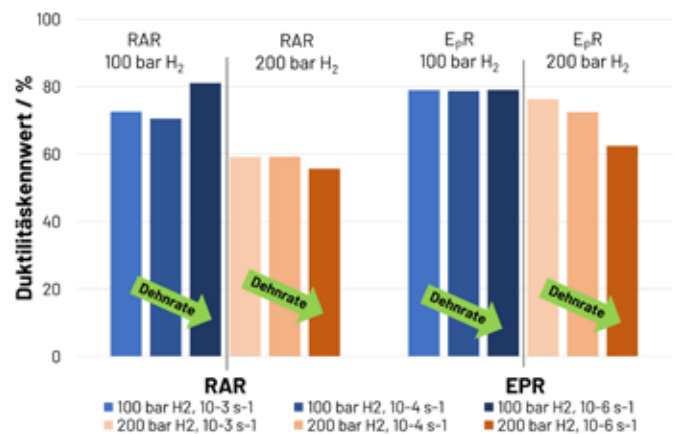
## LANGSAMER ZUGVERSUCH

### Duktilitätsverhalten unter Druckwasserstoff

Der „Langsame Zugversuch“, auch Slow Strain Rate Tensile-Test (SSRT), nach u. a. NACE TM0198 oder DIN EN ISO 7539-7 bietet die Möglichkeit, die Wirkung einer Wasserstoffatmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften unter einer quasi-statischen Beanspruchung zu überprüfen. Durch die Verwendung einer sehr geringen Dehngeschwindigkeit erhält der Wasserstoff die Möglichkeit, in den Stahl einzudringen und zu kritischen Stellen im Gefüge zu diffundieren. Die Prüfung kann sowohl an glatten als auch an gekerbten Rundzugproben unter praxisrelevanten Bedingungen (z. B. 80 bar Prüfdruck in reinem, gasförmigem Wasserstoff oder in Gemischen aus Wasserstoff und Methan oder Erdgas) durchgeführt werden. Als Vergleich dienen Versuche in einer Stickstoffatmosphäre unter sonst vergleichbaren Bedingungen.

Zugprüfmaschine mit H<sub>2</sub>-Autoklav

Zur Bewertung des Wasserstoffs auf die Duktilität werden relative Werte verwendet. Diese errechnen sich aus dem Verhältnis der Prüfung in reiner Wasserstoffatmosphäre bzw. einem Wasserstoffgasgemisch zu den Werten der Prüfung im Referenzmedium Stickstoff. RAR (reduction of area ratio) beschreibt die Bruchseinschnürung und E<sub>p</sub>R (plastic elongation at fracture ratio) die relative plastische Dehnung der Proben nach dem Zerreißen. Höhere Werte für RAR und E<sub>p</sub>R weisen auf eine geringere Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung hin.



SSRT-Zugversuchskurve: Wasserstoff im Vergleich zu Stickstoff (Reference) am Beispiel eines typischen Leitungsrohrwerkstoffs

## TEIL 4:

## ERMÜDUNGSVERSUCH

### Zyklische Versuche zur Bestimmung der Lebensdauer

Für den Betrieb von Rohrleitungen, Tanks oder Speichern wird generell berücksichtigt, dass diese Druckschwankungen ausgesetzt sind. Diese Belastungszyklen können zu einer Ermüdung und Schädigung des Werkstoffs führen und müssen für eine Auslegung quantifiziert werden. Druckschwankungen können dann als zyklische Belastung in die Bestimmung der Lebensdauer eines Bauteils eingehen. Für eine Auslegung basierend auf zyklischen Belastungen sind verschiedene Herangehensweisen möglich. So kann die Ermittlung der Werkstoffermüdung in Wechsellastversuchen erfolgen, die mit Ermüdungsfestigkeitskonzepten nach Wöhler ausgewertet werden. Hierfür ist eine Datenbasis notwendig, die auch den Einfluss von Wasserstoff auf die Ermüdung mit einbezieht.



Rundzugprobe für Ermüdungsversuch

Wechselastversuche werden an Zugproben ohne vorab artifiziiert eingebrachten Ermüdungsanriss durchgeführt. Die Versuchsergebnisse enthalten demnach neben dem Rissfortschritt (wie im bruchmechanischen Versuch) auch die Rissinitiierungsphase. Die Proben werden während der Prüfung zyklisch belastet. Generell wird dieser Versuchstyp verwendet, um die Zeitfestigkeit und Zyklenzahl anhand einer aufgebrauchten Spannungsamplitude abzuschätzen. Um Randbedingungen einzustellen, die denen des realen Bauteils unter Druckwasserstoff ähneln, werden auch diese Versuche in Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Für diese Prüfung werden Rundzugproben als Vollproben eingesetzt.

## TEIL 5:

**BRUCHMECHANIKVERSUCH****Zähigkeitswerte, Rissfortschrittverhalten**

Die Auslegung von Komponenten für die Wasserstoffwirtschaft wird nach aktuellem Stand der Normung oftmals mittels bruchmechanischer Konzepte durchgeführt. Bestandteil einer jeden Auslegung ist dabei die Bestimmung entsprechender Kennwerte. In Hinblick einer bruchmechanischen Analyse muss die Bruch- bzw. Risszähigkeit des Materials bekannt sein. Weiterhin werden für die Auslegungen bei zu erwartenden zyklischen Belastungen, wie etwa Druckschwankungen in einer Rohrleitung, zyklische Effekte berücksichtigt, die zu Materialermüdung führen können. Generell können hierfür die Standardmethoden der Bruchmechanik, wie in ASTM E1820 / ISO12135 und ASTM E647 beschrieben, herangezogen werden.

Wir werden in Zukunft bruchmechanische Kennwerte nach den angegebenen Normen bei einem Wasserstoffdruck bis 400 bar ermitteln können. Je nach Materialverhalten werden so K-Werte, J-Integrale oder Risspitzenöffnungen (CTOD) bestimmt. Die Zähigkeitskennwerte können als JIC oder  $K_{JIC}$  wiedergegeben werden. Weiterhin kann unter zyklischer Belastung die Rissfortschrittsrate  $da/dN$  unter Druckwasserstoff quantifiziert werden. Die Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte wird auch in Zukunft maßgebend für Qualifizierung und Abnahme sein. Sie bieten eine für die Prüfbedingungen werkstoffspezifische Eigenschaftsbeschreibung, die für die Auslegung von Bauteilen (Wasserstoffleitung, -speicher) genutzt werden können. Verschiedene Regelwerke zur Auslegung von Bauteilen (z. B. Rohrleitungen) wie ASME B31.12 oder DVGW G463 weisen bereits auf die Kennwerte hin bzw. fordern das Erreichen bestimmter Grenzwerte ein.

Zugprüfmaschine mit H<sub>2</sub>-Autoklav

## TEIL 6:

 **$K_{IH}$ -VERSUCH****Standardisierte Werkstoffqualifizierung**

Die Auslegung von Rohrleitungen für den Transport von Wasserstoff kann auf Basis einer bruchmechanischen Lebensdaueranalyse erfolgen. Einen wichtigen Bestandteil dieser Analyse bildet das Abbruchkriterium in Form der Bruchzähigkeit, welches herangezogen wird, um das Ende des Lebenszyklus eines Bauteils/ einer Rohrleitung zu bestimmen.

Der  $K_{IH}$ -Versuch nach ASME B31.12 bietet als Schwellenwert der Spannungsintensität einen Qualifizierungswert in Anlehnung an dieses Kriterium.

Mit Hilfe dieser Methode wird die Wirkung von Druckwasserstoff auf den duktilen Rissfortschritt unter konstanter Verformung ermittelt. Dafür wird eine angeschwungene Bruchmechanik-Probe bis zu einem bestimmten Belastungsniveau gespannt und anschließend für die Dauer von 1000 h in reinem Wasserstoff bei einem vorgegebenen Druck (z. B. 100 bar) ausgelagert. Nach der Auslagerung wird die Probe aufgebrochen und die Bruchflächen auf eventuell vorhandenen Rissfortschritt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert.



Bruchmechanik-Proben mit Schraube zum Aufbringen der konstanten Verformung

Eine weitere Methode zur Ermittlung von  $K_{IH}$  bietet das Aufbringen einer konstanten Last. In diesem Verfahren wird der aufzubringende Spannungsintensitätsfaktor mittels eines Gewichtes und eines Hebelarms auf die Probe aufgebracht.

Beiden Methoden gemein ist die eingeschränkte Gültigkeit der linear-elastischen Bruchmechanik bei einer Anwendung auf Rohrleitungsstähle. Obwohl  $K_{IH}$  diese Bedingungen nicht erfüllt, wird der Wert dennoch erfolgreich bei der Qualifizierung von Stahlwerkstoffes gemäß ASME B31.12-2019 verwendet.

## TEIL 7:

**BERSTVERSUCHE****Verhalten unter statischem/zyklischen Innendruck**

Zur Beantwortung drängender sicherheitsrelevanter Fragen bei der Materialnutzung unter Druckwasserstoffbedingungen führen wir Berstversuche an Rohrleitungswerkstoffen verschiedenster Abmessungen durch und prüfen unter anderem, welche Auswirkungen das Medium Wasserstoff auf das Berstverhalten hat. Eine der großen Herausforderungen hierbei ist die Gewährleistung aller sicherheitsrelevanter Aspekte bei der Berstprüfung, da Wasserstoff in Kombination mit Sauerstoff ein explosionsfähiges Gemisch bilden kann. Besonders bei der Prüftechnik ist daher die korrekte Versuchsdurchführung zwingend erforderlich. Alle für die Prüfung erforderlichen Bauteile müssen einwandfrei funktionieren und auf dem aktuellen Stand der Technik sein.

Die Analyse des Berstverhaltens erfolgt mit Hilfe einer vollständigen Instrumentierung mit Drucksensoren und Dehnmessstreifen sowie der Aufzeichnung des Versuchs mit High-Speed-Kameras. Die Bruchflächenanalyse ermöglicht eine aussagekräftige Diagnostik. Wir nehmen die ganzheitliche Betrachtung des Werkstoffverhaltens, der Umgebungsbedingungen und der Beanspruchung vor, ermitteln in Abstimmung mit den Kunden Kennwerte und berücksichtigen externe Einflüsse wie z. B. eingebrachte Defekte – alles unter einem Dach und nach gängigen Standards. Dabei konnten bereits wichtige Erkenntnisse anhand durchgeführter Berstversuche mit Wasserstoff zum Bruchverhalten und der Versagensart gewonnen werden. Der Abmessungsbereich der durchgeführten Berstversuche liegt aktuell bei einem Außendurchmesser von 31,5 mm bis 70 mm und bei Wandstärken von 0,67 mm bis 3,4 mm. Das entsprechende Volumen liegt zwischen 0,1 Liter bis zu 1,7 Liter. Die Berstdrücke variieren hierbei zwischen 68 bar und 400 bar, abhängig von der Probenabmessung und dem Material. Geplant sind weitere Versuche bei denen sukzessive die Abmessungen und damit das Prüfvolumen erhöht werden.



Für Berstversuch vorbereiteter Behälter

## KAPITEL 4

# ANWENDUNGSBEREICHE

Leitungsrohre, Röhrenspeicher, Hochdrucktanks, Edelstahlrohre

TEIL 1:

## LEITUNGSROHRE

### Rohre für den Wasserstofftransport

Gemeinsam mit den Leitungsrohrherstellern der Salzgitter AG können wir auf jahrzehntelange Erfahrung mit unterschiedlichen Mechanismen der Wasserstoffversprödung zurückgreifen: Zum einen wurden diese Aspekte ausgiebig für Sauergasleitungen mit Blick auf wasserstoffinduzierte Rissbildung erforscht, zum anderen werden schon lange einzelne Leitungsrohre oder kleinere Verteilnetze sicher für den Transport von gasförmigem Wasserstoff eingesetzt. Allerdings sind bestehende Wasserstoffleitungen i. d. R. für niedrige Gasdrücke und geringe Mengen von Wasserstoff ausgelegt. In einer zukünftigen ökonomischen Wasserstoffwirtschaft ist der Transport von weit größeren Mengen an Wasserstoff erforderlich und die Betriebsbedingungen für das Rohrleitungsnetz müssen zu höheren Gasdrücken und Gasdurchflüssen – ähnlich dem Erdgasnetz – angepasst werden.

Aktuelle Standards für Gashochdruckleitungen wie die ISO 3138, EN 1594 oder API 5L [1, 2, 3] geben keine spezifischen Hinweise auf Wasserstoffanwendungen. Wasserstoffspezifische Standards wie die EIGA IGC Doc 121/14 [4] setzen auf niedrige Festigkeiten und geringe Auslastung der Leitungen. Für höherfeste Stahlgüten liefert der ASME Design Code B31.12 (2019) [5] die Möglichkeit, einen Lebensdauernachweis für Wasserstoffleitungen durchzuführen. Das Nachweiskonzept basiert auf einem bruchmechanischen Ansatz. Nationale DVGW-Standards, z. B. G463 [6], verfolgen in ihrer neuen Revision ebenfalls die Methodik dieser ASME-Regeln für Wasserstoffleitungen.

Die bruchmechanische Lebensdauerberechnung unterstellt einen Anriss im Bauteil, wengleich er tatsächlich dort natürlich nicht vorliegen darf. Dafür wird die Anfangsrisgröße an der Grenze der Detektierbarkeit mit zerstörungsfreien Prüfmetho-den angenommen. Mittels Rissfortschrittsgesetzen kann das Risswachstum dieses Anrisses unter den zyklischen Belastungen bis hin zu einer kritischen Rissgröße berechnet werden. Die kritische Rissgröße ist verknüpft mit der Zähigkeit des Materials. Diese kann anhand der Materialkennwerte  $K_{IC}$  oder  $K_{JIC}$  in Bruchmechanikversuchen unter realistischen Betriebsbedingungen (Gasgemisch und -druck) ermittelt werden.



Schema Lebensdaueranalyse

Nach ASME B31.12 (2019) ist jedoch eine alternative Qualifizierung des Materials ohne Bestimmung der Zähigkeit durch den Nachweis des Schwellenwerts für den Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IH}$  möglich. Dieser Qualifizierungswert beschreibt, ob ein Anriss bei einer vorliegenden Spannung weiterläuft. Er wird nach ASME BPVC Sec VIII Div. 3 KD-10 [7] bzw. ASTM E1681 [8] bestimmt und muss mindestens den Wert  $55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  erfüllen. Hierfür sind drei verschiedene Schmelzen und Positionen des Stahlrohres (Grundwerkstoff, Wärmeeinflusszone und Schweißgut) mit je drei Proben zu prüfen, was zu einer großen Anzahl an zu prüfenden Proben führt.

Einen tatsächlichen Materialkennwert liefert die  $K_{IH}$ -Messung aber nur, wenn während des Versuchs ein Riss wächst und aufgrund der damit verbundenen Teilentlastung der Probe stoppt. Bei fehlendem Risswachstum wird nur das Erreichen der Mindestanforderung von  $55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  nach ASME B31.12 dokumentiert.

<sup>1</sup> ISO 3183 (2019): *Petroleum and natural gas industries - Steel pipe for pipeline transportation systems*. International Organization for Standardization, 2019-10

<sup>2</sup> EN 1594 (2013), *Gas infrastructure – Pipelines for maximum operating pressure over 16 bar – Functional requirements*. European Committee for Standardization, CEN, 2013-12

<sup>3</sup> API 5L 46th Edition: *Line Pipe*. American Petroleum Institute, 2018-05

<sup>4</sup> EIGA IGC Doc 121/14: *Hydrogen Pipeline Systems*. European Industrial Gases Association, 2014

<sup>5</sup> ASME B31.12 (2019), "ASME B31.12-2019 Hydrogen Piping and Pipelines" The American Society for Mechanical Engineers, New York, USA

<sup>6</sup> DVGW G463 (2021), "Gashochdruckleitungen aus Stahlrohren für einen Auslegungsdruck von mehr als 16 bar; Planung und Errichtung". Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn

Die Messung des  $K_{IH}$ -Wertes basiert auf der linear-elastischen Bruchmechanik. Voraussetzung für eine gültige Prüfung ist nach ASTM E1681 eine Mindestprobendicke, um die plastische Zone an der Risspitze im Verhältnis zur Probengröße klein zu halten und so den notwendigen Spannungszustand einzustellen. Dieser ist abhängig von der Festigkeit des Werkstoffs und der angelegten Spannungsintensität. Je höher  $K_{IH}$  und je niedriger die Streckgrenze ist, desto größer muss auch die Probe sein. Diese Mindestprobendicke kann prüftechnisch bei den üblichen Leitungsrohrwanddicken zwischen 5 mm und 35 mm nicht realisiert werden. ASME BPVC Sec. VIII Div. 3 begegnet diesem Problem, indem es für einen gültigen  $K_{IH}$ -Wert statt des Dickenkriteriums aus ASTM E1681 eine Probendicke von > 85 % der Rohrwand definiert. Dadurch repräsentiert  $K_{IH}$  ausschließlich den Schwellenwert für die Spannungsintensität eines Materials in einer Wanddicke. Eine Übertragung auf andere Wanddicken ist nicht möglich.

Als Nachweis für einen gültigen  $K_{IH}$ -Wert innerhalb der linear-elastischen Bruchmechanik kann der CMOD-Wert (Crack Mouth Opening Displacement) herangezogen werden. Nach ASTM E1681 darf das CMOD-Verhältnis beim Ent- und Belasten der Probe 90 % nicht unterschreiten. Die bei uns an Leitungsrohren durchgeführten  $K_{IH}$ -Untersuchungen weisen mit CMOD-Werten < 80 % auf das Vorliegen einer größeren plastischen Zone an der Kerbspitze hin. Die Bedingungen für eine Anwendung der linear-elastischen Bruchmechanik werden bei der  $K_{IH}$ -Messung an den heutigen sehr duktilen Leitungsrohrwerkstoffen nicht eingehalten.

Um der Problematik der  $K_{IH}$ -Wert-Ermittlung entgegenzutreten und für die Lebensdaueranalyse gültige Abbruchkriterien zu bestimmen, kann der kritischen Spannungsintensität die tatsächliche Bruchzähigkeit des Werkstoffes entgegengesetzt werden. Diese wird nach Prüfnormen wie ASTM E399, ASTM E1820 oder ISO12135 [9, 10, 11] ermittelt. Die Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  in Druckwasserstoff wird ermittelt, indem eine Probe bei monoton steigender Kerbaufweitung zerstörend geprüft wird. Voraussetzung zur Bestimmung der Bruchzähigkeit ist allerdings ein vornehmlich sprödes Materialverhalten. Rohrleitungsstähle zeichnen sich jedoch durch ihre Duktilität aus, was bei der Kennwertermittlung zu berücksichtigen ist. Im Fall duktiler Werkstoffe bietet sich mit der elastisch-plastischen Bruchmechanik der  $K_{JIC}$ -Wert an. Diese Methode birgt großes Potenzial für eine realistische Kennwertermittlung für das Rohrleitungsdesign, da tatsächliche Materialkennwerte ermittelt werden können und Prüfzeiten gegenüber einer 1000-stündigen Auslagerung wie bei der Bestimmung von  $K_{IH}$  eingespart werden. Für die Ermittlung dieses Kennwertes ist allerdings eine aufwendige Prüftechnik notwendig, die derzeit in nur wenigen Prüflaboren vorhanden ist. Wir widmen uns zurzeit dem Aufbau einer solchen Prüfeinrichtung.

Je nach Notwendigkeit, Bedarf und Aussagekraft haben alle Prüfmethoden ihre Berechtigung. Für den Fall, dass Randbedingungen für gültige Prüfungen nicht eingehalten werden können, sollten Prüfmethoden und Prüfbedingungen für Qualifikation von Leitungsrohren in enger Abstimmung mit dem Leitungsrohrbetreiber festgesetzt werden.

Für die Auslegung von Leitungsrohren ist wichtig, dass Streckgrenze und Zugfestigkeit der Werkstoffe unter Wasserstoff nicht beeinflusst werden. Dies kann im langsamen Zugversuch (Slow Strain Rate Tensile (SSRT)-Test) unter Druckwasserstoff gezeigt werden. Der linear-elastische Bereich der Spannungs-Dehnungskurve (Streckgrenze) und die Zugfestigkeit werden durch Wasserstoff nicht beeinflusst. Erst im Bereich hoher Dehnung brechen die Zugversuchskurven in Wasserstoff vorzeitig ab, resultierend in verringerten Duktilitätskennwerten (Brucheinschnürung und plastische Dehnung). Zugproben nach dem SSRT-Test in Wasserstoff zeigen üblicherweise eine geringere Einschnürung und Sekundärrisse im eingeschnürten Bereich. Für die Einsatzbedingungen von Leitungsrohren sind diese Dehnungen, bei denen sich Wasserstoff deutlich bemerkbar macht, nicht realistisch.

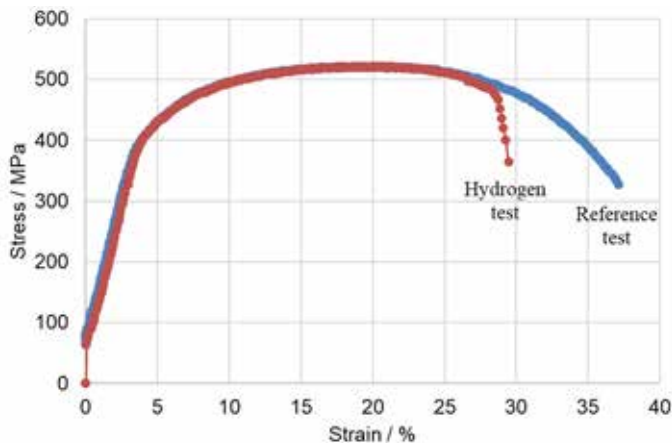
<sup>7</sup> ASME BPVC (2013), "ASME BPVC Section VIII Division 3 (2013) Alternative Rules for Construction of High Pressure Vessels". The American Society for Mechanical Engineers, New York, USA

<sup>8</sup> ASTM E1681-03 (2013), "Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials". ASTM International, West Conshohocken, USA

<sup>9</sup> ASTM E399-12e3 (2012), "Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{IC}$  for Metallic Materials". ASTM International, West Conshohocken, USA

<sup>10</sup> ASTM E1820-20e1 (2020), "Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness". ASTM International, West Conshohocken, USA

<sup>11</sup> ISO12135:2016 (2016), "Metallic Materials - Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness". ISO, Genf, Schweiz



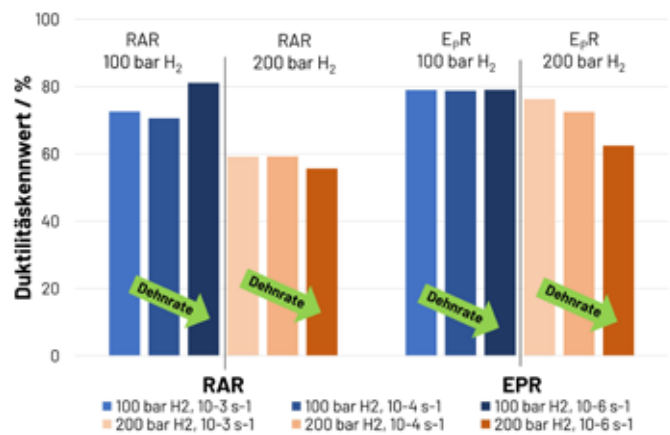
Typische Zugversuchskurve eines Leitungsrohrwerkstoffes im SSRT-Test

Der SSRT-Test eignet sich sehr gut, um unterschiedliche Stähle miteinander zu vergleichen und Werkstoffe zu optimieren. Die Versuchsergebnisse sind allerdings abhängig von dem im Versuch angelegten Wasserstoffdruck sowie von der Dehnrates der Probe. In unseren Untersuchungen haben sich sowohl Bruchdehnung als auch Bruchdehnung bei einem Prüfdruck von 200 bar gegenüber dem Prüfdruck von 100 bar nochmals verringert. Ein Einfluss der Dehnrates wurde erst bei der schärferen Prüfbedingung von 200 bar festgestellt. Insbesondere die Bruchdehnung verringerte sich mit abnehmender Dehnrates.



SSRT-Proben nach dem Versuch - in N2 (links), in H2 (rechts)

Bei dem für Leitungsrohre praxisrelevanteren Prüfdruck von 100 bar wurde dieser Zusammenhang nicht sichtbar. Für einen Vergleich von Leitungsrohrwerkstoffen empfiehlt es sich daher, die Sensibilität des Tests zu erhöhen und - aus den betriebsrelevanten Prüfbedingungen heraus - zu schärferen Prüfbedingungen mit höherem Wasserstoffdruck und kleiner Dehnrates ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) überzugehen. Für eine reine Prüfung des Werkstoffverhaltens unter den für Leitungsrohre üblichen Betriebsbedingungen von 100 bar ist eine Prüfung mit größerer Dehnrates ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  oder  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) ausreichend.



Duktilitätskennwerte eines Leitungsrohrwerkstoffes abhängig von Dehnrates und Prüfdruck

Unsere Arbeiten zur sicheren und reproduzierbaren Prüfmethode für die Qualifikation und Abnahme von Leitungsrohren im Wasserstoffeinsatz erfolgen auch zusammen mit der Fraunhofer-Gesellschaft im Forschungsprojekt „Sichere Infrastruktur“ des Leitprojektes TransHyDE. Ziel ist es, die erforderlichen Anforderungen zu definieren und in relevante Gremien zur Erstellung von Normen und Regelwerken einzubringen.



[5] BMBF Leitprojekt TransHyDE, Verbundvorhaben Sichere Infrastruktur, Laufzeit 2021 – 2025. [www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/transhyde](http://www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/transhyde)

## TEIL 2:

# RÖHRENSPEICHER

## Zwischenspeicherung von Druckwasserstoff

Röhrenspeicher sind für die Speicherung von Erdgas als Pufferspeicher für den Ausgleich von Bedarfsschwankungen oder Lieferengpässen etabliert. Die aus Stahlrohren zu Strängen verschweißten Speicher besitzen ein Volumen von 5.000 – 10.000 m<sup>3</sup> und erfahren üblicherweise Betriebsdrücke bis 100 bar. Während unterirdische Gasspeicher wie Kavernen meistens saisonale Schwankungen ausgleichen, z.B. durch Füllung mit überschüssigem Gas im Sommerhalbjahr und Leerung während der Heizperiode, betreffen Röhrenspeicher wöchentliche oder tageszeitliche Verbrauchsspitzen. Röhrenspeicher sind in die Transportinfrastruktur eingegliedert. Als Obertagesspeicher sind sie oberirdisch oder 1 – 2 m unterhalb der Erdoberfläche verlegt. Mit der Transformation zu grünem Wasserstoff und dem damit einhergehenden Ausbau der erneuerbaren Energien gewinnen Röhrenspeicher an Bedeutung für die Zwischenspeicherung von Druckwasserstoff, der aus Elektrolyse von grünem Strom gewonnen wird.

Speicher sind wie Druckbehälter so auszulegen, dass sie die vielfältigen Belastungen während ihrer Betriebszeit sicher überstehen. Es ist maßgeblich der Nachweis der statischen Festigkeit und der Ermüdungsfestigkeit gegen die Innendruckzyklen aus dem Füllen und Entleeren zu erbringen. Für eine anvisierte Lebensdauer von beispielsweise 40 Jahren und täglich einer zweifachen Entleerung müssten knapp 30.000 Lastzyklen sicher ertragen werden können. Dies gilt für die Speicherrohre, die Rohrverbindungsnahte und alle weiteren Speicherkomponenten, wie Endkappen oder Zuleitungen.

Für den Lebensdauernachweis im Fall von Wasserstoff liefert das nationale AD 2000-Regelwerk im AD 2000-Merkblatt S 2 [2] einen rechnerischen Ermüdungsnachweis mittels Ermüdungsfestigkeitskurven (S-N-Kurven) auf Basis einer Kerbfalleinstufung. Der Einfluss des Mediums Wasserstoff ist durch Sicherheitsfaktoren berücksichtigt.

Der Design Code ASME B31.12 (2019) [3] sieht einen Lebensdauernachweis vor, der auf einem bruchmechanischen Ansatz basiert. Nationale DVGW-Standards, z. B. G463 [4], verfolgen in ihrer neuen Revision die Methodik dieser ASME-Regeln. Bei der bruchmechanischen Methode wird ein Anriss an einer Stelle hoher Betriebsspannungen unterstellt, dessen Anfangsrissergröße an der Grenze der Detektierbarkeit mit zerstörungsfreien Prüfmethoden liegt. Mittels Rissfortschrittsgesetzen kann das Risswachstum dieses Anrisses unter den zyklischen Belastungen bis hin zu einer kritischen Rissgröße berechnet werden. Die Rissfortschrittsparameter können entweder unter Druckwasserstoff experimentell ermittelt werden, oder die standardisierten

Parameter des Codes, die i. d. R. konservativ sind, können verwendet werden. Die kritische Rissgröße ist verknüpft mit der Bruchzähigkeit des Materials. Ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor für den Einfluss von Wasserstoff muss in die Auslegung einfließen.

Im Rahmen des nationalen Wasserstoff-Leitprojektes H<sub>2</sub>Mare und dessen Verbundprojekts H<sub>2</sub>Wind [5] erforschen wir den Einsatz von längsnahtgeschweißten Stahlrohren als Röhrenspeicher für Druckwasserstoff (gasförmigen Wasserstoff unter Druck). Zusammen mit den Partnern der Siemens Energy und Fraunhofer Gesellschaft untersuchen wir in einer Vielzahl von Versuchsserien die Auslegungsaspekte und das Materialverhalten unter Druckwasserstoff. Der Fokus liegt auf Ermüdungsversuchen, auf der Schweißtechnik für die Rohrverbindungen und auf Permeationsmessungen. An einem Demonstrator-Röhrenspeicher wird das Material- und Bauteilverhalten im Maßstab 1:1 unter realistischen Belastungszyklen geprüft.



Verlegung eines Röhrenspeichers für Erdgas [1]

 **Wasserstoff  
Leitprojekte**  
Grün. Groß. Global.

GEFÖRDERT VOM

 **Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

[1] Erdgasröhrenspeicher, [www.mannesmann-grossrohr.com](http://www.mannesmann-grossrohr.com)

[2] AD 2000-Merkblatt S 2, Berechnung auf Wechselbeanspruchung, Juli 2012

[3] ASME B31.12 (2019): Code for Pressure Piping, Hydrogen Piping and Pipelines. American Society of Mechanical Engineers, 2019

[4] DVGW G 463 (2021): Gashochdruckleitungen aus Stahlrohren für einen Auslegungsdruck von mehr als 16 bar; Planung und Errichtung. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., 2021-10

[5] BMBF Leitprojekt H<sub>2</sub>Mare, Verbundvorhaben H<sub>2</sub>Wind: Autarke Offshore-H<sub>2</sub>-Elektrolyse, Laufzeit 2021 – 2025. [www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/h2mare](http://www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/h2mare)

## TEIL 3:

## HOCHDRUCKTANKS UND HOCHDRUCKLEITUNGEN

### Anwendungen in der Mobilität

Bisherige wasserstoffbetriebene PKW speichern den gasförmigen Wasserstoff bei 700 bar in Typ IV-Tanks. Diese Tanks bestehen aus einem Kunststoff-Liner, der mit Kohlefasern umwickelt wird. Diese Herstellung ist aufwändig und stellt somit einen Kostentreiber für das Speichersystem dar. Die schlechte CO<sub>2</sub>-Bilanz sowie die fehlende Recyclingfähigkeit der benötigten Kohlefasern stehen zudem im Widerspruch zum umweltschonenden Anspruch des Wasserstoffantriebs. Die Integration der großvolumigen Tanks in den verfügbaren Bauraum des PKW ist schwierig und führt häufig zu kostentreibenden strukturellen Änderungen des Chassis. Zukünftig werden Tanklösungen in den Unterbodenbereich einer BEV-Plattform (Battery Electric Vehicle) ohne konstruktive Änderungen Platz finden müssen. Hier sind Hochdruckspeicher aus hochfesten Stahlrohren eine Lösung. Der Werkstoff Stahl ist günstig, perspektivisch klimaneutral, unbegrenzt recyclebar und in der Massenfertigung herstellbar. Dieses nachhaltige Produkt steht somit ganz im Sinne der Circular Economy der Strategie 2030 der Salzgitter AG. Die Herausforderung liegt hier im Werkstoffdesign und den Herstellungsbedingungen, um mit einer höchstmöglichen Materialfestigkeit den Nachteil des hohen Gewichtes zu minimieren und gleichzeitig die Wasserstoffverträglichkeit und Bauteileignung zu gewährleisten.

In der Europäischen Union gilt seit Juli 2022 die Durchführungsverordnung 2021/535 [1] zu technischen Spezifikationen für die Typengenehmigung von Fahrzeugen sowie Fahrzeugteilen. Sie fordert für metallische Werkstoffe die Wasserstoffverträglichkeit gemäß DIN EN ISO 11114-1 [2] und -4 [3] unter Anwendungsbedingungen, sofern diese nicht den etablierten Stählen und Festigkeitsklassen für Druckgasflaschen der DIN EN ISO 9809-1 [4] entspricht. Sollen somit Vergütungsstähle mit einer Zugfestigkeit oberhalb von 950 MPa für die Speicherung von Druckwasserstoff eingesetzt werden, muss die Wasserstoffverträglichkeit nach DIN EN ISO 11114-4 oder SAE J2579 [5] für den Betriebsdruck von 700 bar bei -40 °C nachgewiesen werden. Zudem gilt die UN-Regelung Nr. 134 [6] für Druckwasserstoffspeichersysteme, welche eine anwendungsnahe Prüfung zur Qualifizierung festlegt. Diese umfasst hydraulische Berstversuche und Druckzyklusprüfungen, um eine Lebensdauer der Speicherkörper von 15 Jahren zu gewährleisten. Eine hydraulische Folgeprüfungen stellt die Leistungsbeständigkeit trotz verschiedener Beeinträchtigungen des Speichersystems sicher und eine pneumatische Folgeprüfung mit Wasserstoff simuliert den Straßeneinsatz unter extremen Umgebungsbedingungen.

Zusammen mit der Robert Bosch GmbH und der Mannesmann Precision Tubes GmbH entwickelt die Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH im Förderprojekt HySteelStore [7] den Funktionsprototypen eines Hochdruckspeichersystem mit Speicherkörpern aus nahtlosen hochfesten Präzisionsstahlrohren. Die Herstellung von Präzisionsstahlrohren für diese anspruchsvolle Anwendung wird optimiert und die Zuverlässigkeit und Sicherheit des Speichersystems wird entsprechend den Anforderungen der UN-Regelung Nr. 134 demonstriert.



Speicherkörper aus nahtlosen hochfesten Präzisionsstahlrohren

Zuleitungen und Einspritzleitungen in wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen und Zügen sind druckführende Komponenten. Sie garantieren ein sicheres Befüllen des Speichers und die Versorgung der Brennstoffzelle bzw. des Wasserstoffverbrennungsmotors mit gasförmigem Wasserstoff. Der Arbeitsdruck beträgt im Hochdruck bis zu 700 bar (Verbindungen im Tanksystem) und im Mitteldruckbereich bis 200 bar (Anodenleitungen, Einblasleitungen).

Für diese Anwendungen kommen heutzutage überwiegend austenitische Edelstähle zum Einsatz. Dazu zählen unter anderem die Stähle der Werkstoffnummern 1.4401, 1.4404 und 1.4435, die in dem Regelwerk SAE J 2579 [8] etabliert und als wasserstoffbeständig aufgeführt sind. Durch anforderungsgerecht ausgelegte Werkstoffe können diese konventionellen Konzepte durch Präzisionsstahlrohre aus Kohlenstoff-Stahl ergänzt bzw. teilweise abgelöst werden, was eine Marktneuheit mit erheblichem Kostenvorteil schafft.



Optional kann durch Zink- und Zink-Nickel-Beschichtungen der Korrosionsschutz erhöht werden. Präzisionsstahlrohre verfügen zudem über eine gute Verarbeitbarkeit (Umformen, Schweißen, Löten etc.), wodurch der Bauraum geringgehalten wird. Um die Druckwasserstoffverträglichkeit nachzuweisen, ist eine anwendungsspezifische Sicherheitszulassung der Präzisionsstahlrohre für mobile Anwendungen in Anlehnung an die EU-Verordnung (EG) Nr.79/2009 [9] notwendig. Diese Verordnung wurde im Juni 2022 für Druckleitungen außer Kraft gesetzt, besitzt aber noch immer eine erhebliche Relevanz und ist gemäß der Verordnung (EU) 2019/2144 [10] weiterhin zur Freigabe von Komponenten für Wasserstoffanwendungen zulässig, da ein direkter Ersatz noch nicht vorhanden ist.

Zu den Prüfungen zählen unter Einhaltung der Vorgaben aus den Regelwerken DIN EN ISO 11114-1 [2], -4 [3] und ANSI/CSA CHMC [11] Scheibenberst- und SSRT-Versuche sowie eine definierte Prüffolge aus Salzsprühnebeltest, pneumatischer und hydraulischer Druckzyklusprüfung. Die Betriebssicherheit druckführender Leitungen über die gesamte Lebensdauer ist damit stets gegeben und innovative, ressourcenschonende Werkstoffalternativen können zur Dekarbonisierung mobiler Anwendungen zertifiziert werden.

Wir unterstützen die Konzerngesellschaften der Salzgitter AG in diesem Vorhaben. Hierbei werden anforderungsgerechte Produkte entwickelt. Auch etablierte Abmessungen wie von Dieseleinspritzleitungen werden berücksichtigt, um bekannte Fertigungsverfahren und weiterhin gängige Schnittstellen mit metallisch abdichtenden Verbindungen nach ISO 2974 [12] und ISO 8535-1 [13] zu nutzen.



Druckleitung aus nahtlosen Präzisionsstahlrohren

#### Quellen:

- [1] Durchführungsverordnung (EU) 2021/535 der Kommission mit Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EU) 2019/2144 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich einheitlicher Verfahren und technischer Spezifikationen für die Typgenehmigung von Fahrzeugen sowie von Systemen, Bauteilen und selbstständigen technischen Einheiten für diese Fahrzeuge im Hinblick auf ihre allgemeinen Baumerkmale und ihre Sicherheit. 31. März 2021
- [2] DIN EN ISO 11114-1:2020-08 Gasflaschen - Verträglichkeit von Werkstoffen für Gasflaschen und Ventile mit den in Berührung kommenden Gasen - Teil 1: Metallische Werkstoffe, August 2020
- [3] DIN EN ISO 11114-4:2017-09 Ortsbewegliche Gasflaschen - Verträglichkeit von Werkstoffen für Gasflaschen und Ventile mit den in Berührung kommenden Gasen Teil 4: Prüfverfahren zur Auswahl von Stählen, die gegen Wasserstoffversprödung unempfindlich sind. September 2017
- [4] DIN EN ISO 9809-1:2020-02 Gasflaschen - Auslegung, Herstellung und Prüfung von wiederbefüllbaren nahtlosen Gasflaschen aus Stahl - Teil 1: Flaschen aus vergütetem Stahl mit einer Zugfestigkeit kleiner als 1100 MPa, Februar 2020
- [5] Standard for Fuel Systems in Fuel Cell and Other Hydrogen Vehicles J2579\_201806, 15.06.2018
- [6] Regelung Nr. 134 der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UNECE) – Einheitliche Bestimmungen für die Genehmigung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeugbauteilen hinsichtlich der sicherheitsrelevanten Eigenschaften von mit Wasserstoff und Brennstoffzellen betriebenen Fahrzeugen (HFCV) [2019/795], 17.05.2019
- [7] Projekt „Metallisches Wasserstoff Hochdruckspeichersystem für mobile Brennstoffzellenanwendungen 2025+“ im Rahmen des Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP) gefördert durch das Bundesministerium für Digitales und Verkehr (BMDV). Die Förderrichtlinie wird von der NOW GmbH koordiniert und durch den Projektträger Jülich (PtJ) umgesetzt. Laufzeit 2020-2023
- [8] SAE J 2579:2018-06-15 Standard for Fuel Systems in Fuel Cell and Other Hydrogen Vehicles
- [9] Verordnung (EG) Nr. 79/2009 Typgenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen
- [10] Verordnung (EU) 2019/2144 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. November 2019 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern sowie von Systemen, Bauteilen und selbstständigen technischen Einheiten für diese Fahrzeuge im Hinblick auf ihre allgemeine Sicherheit und den Schutz der Fahrzeuginsassen und von ungeschützten Verkehrsteilnehmern, zur Änderung der Verordnung (EU) 2018/858 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Aufhebung der Verordnungen (EG) Nr. 78/2009, (EG) Nr. 79/2009 und (EG) Nr. 661/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates sowie der Verordnungen (EG) Nr. 631/2009, (EU) Nr. 406/2010, (EU) Nr. 672/2010, (EU) Nr. 1003/2010, (EU) Nr. 1005/2010, (EU) Nr. 1008/2010, (EU) Nr. 1009/2010, (EU) Nr. 19/2011, (EU) Nr. 109/2011, (EU) Nr. 458/2011, (EU) Nr. 65/2012, (EU) Nr. 130/2012, (EU) Nr. 347/2012, (EU) Nr. 351/2012, (EU) Nr. 1230/2012 und (EU) 2015/166 der Kommission (Text von Bedeutung für den EWR)
- [11] ANSI/CSA CHMC 1-2014 Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications - Metals
- [12] ISO 2974 2018-03 Diesel engines – 60° female cones for high-pressure fuel injection components [13] ISO 8535-1:2016 Diesel engines – Steel tubes for high pressure fuel injection pipes – Part 1: Requirements for seamless colddrawn single-wall tubes

TEIL 4:

## EDELSTAHLROHRE

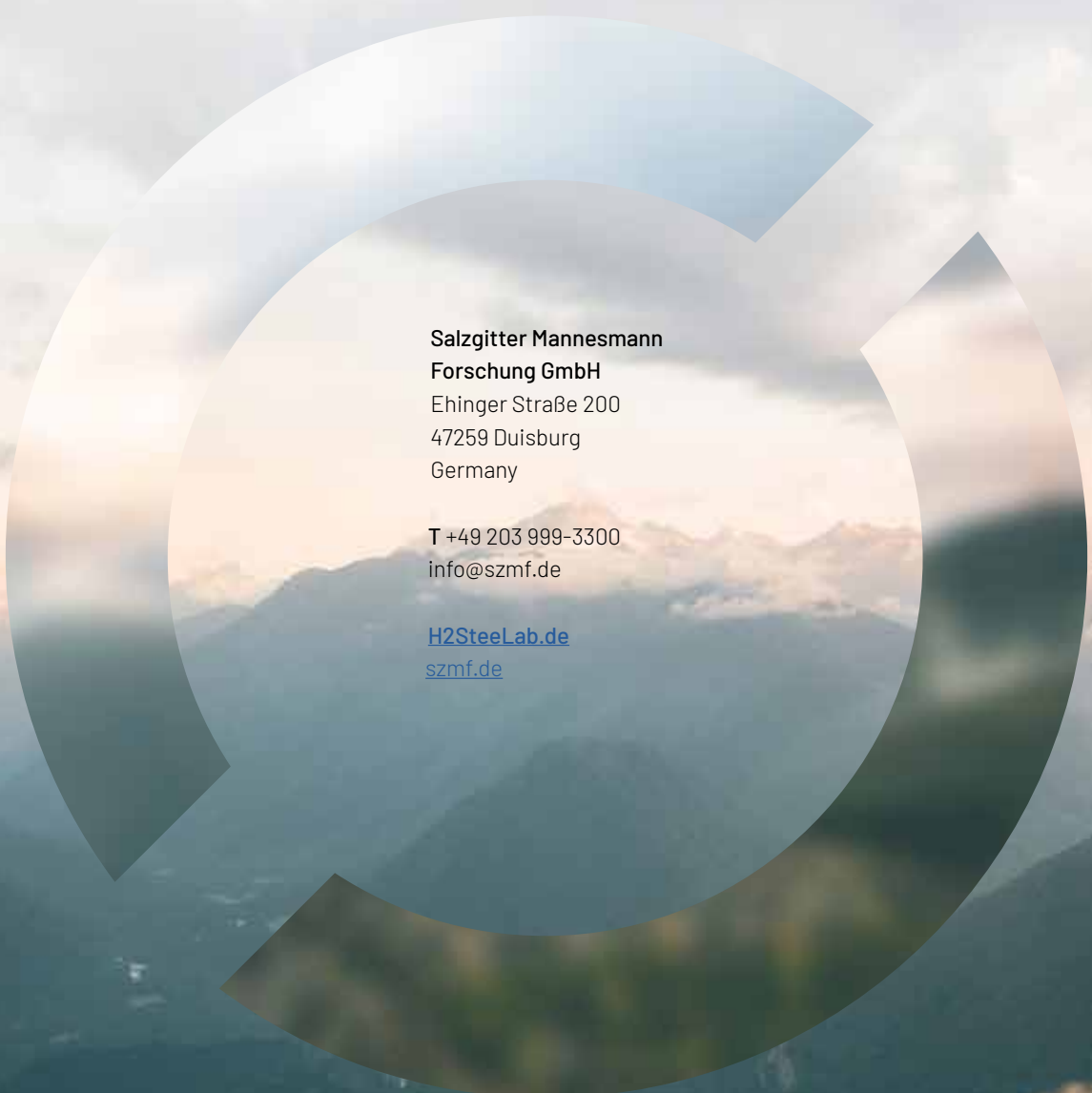
### Hochdruck-Anwendungen in der Wasserstoffwirtschaft

Klassische Einsatzgebiete für Edelstahlrohre in der Wasserstoffinfrastruktur beinhalten Zuleitungen und Wasserstoffeinspritzleitungen in z. B. wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen, Zuführleitung für Wasserstoff-Turbinen und Betankungsleitungen für PKW. In der Regel ist die durch molekularen Druckwasserstoff hervorgerufene Versprödung bei austenitischen Legierungen gering.

Die geringe Versprödungsneigung bei Raumtemperatur ist im Vergleich mit den ferritischen Güten ursächlich in den niedrigen Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten der austenitischen Struktur begründet, bei gleichzeitiger hoher Löslichkeit. Austenitische Edelstähle sind somit derzeit häufig der gewählte Standardwerkstoff. Entwicklungsthemen sind die Auslegung von Komponenten mit der eher niedrigen Festigkeit im Vergleich zu Kohlenstoffstählen. Außerdem werden Edelstähle und Nickelbasis-Legierungen bei überlagerten hohen Korrosionsbeanspruchungen und hohen bzw. niedrigen Temperaturen relevanten.







**Salzgitter Mannesmann  
Forschung GmbH**  
Ehinger Straße 200  
47259 Duisburg  
Germany

T +49 203 999-3300  
info@szmf.de

[H2SteeLab.de](https://www.H2SteeLab.de)  
[szmf.de](https://www.szmf.de)



**SALZGITTER  
MANNESMANN  
FORSCHUNG**

Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe