

Untersuchung der Materialbeständigkeit eines Zellengasfilters im Wasserstoffbetrieb

Von Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schorr, Steinbeis-Transferzentrum Tribologie, Oberflächenanalyse, Materialprüfung, Karlsruhe, und B. Eng. Stefan Spermhake, GTS Thielmann Energietechnik GmbH, CEO / Geschäftsführung, Kassel

Die Materialbeständigkeit von Zellengasfiltern im Betrieb mit reinem Wasserstoff ist ein entscheidender Faktor für deren Einsatz in energietechnischen Anwendungen. In dieser Studie wurden ein Zellengasfilter, der sechs Jahre lang in einer Power-to-Gas-Anlage mit 100-prozentigem Wasserstoff betrieben wurde, sowie ein vergleichbares Neuteil untersucht. Die Betriebsbedingungen umfassten Temperaturen bis 45 °C, Drücke zwischen 2 bar und 35 bar sowie eine leicht feuchte Wasserstoffatmosphäre. Zur Analyse wurden Gefügeuntersuchungen am Querschliff, Rasterelektronenmikroskopie (SE/BSE) sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Proben gießereotypische Lunker und eine ungleichmäßige Perlitverteilung aufweisen. Diese sind auf die prozessbedingte Abkühlung zurückzuführen. In den gebrauchten Bauteilen konnte eine flächenhafte Oxidbildung zwischen Grundmaterial und Beschichtung nachgewiesen werden. Hinweise auf eine wasserstoffinduzierte Versprödung wurden hingegen nicht gefunden. Damit wird Korrosion in feuchter H₂-Atmosphäre als dominanter Degradationsmechanismus identifiziert. Für die Auslegung und den langfristigen Betrieb von Zellengasfiltern erscheint die Implementierung geeigneter Korrosionsschutzmaßnahmen daher relevanter als die Fokussierung auf Fragestellungen zur Wasserstoffversprödung.

Keywords: Wasserstoff, Zellengasfilter, Werkstoffbeständigkeit, Wasserstoffversprödung, Korrosion



1 Motivation

Wie zuverlässig sind Bauteile, die über Jahre hinweg in einer reinen Wasserstoffatmosphäre arbeiten? Diese Frage stellt sich nicht nur in der Forschung, sondern auch in der Praxis, wenn es um den sicheren Betrieb von Power-to-Gas-Anlagen oder Wasserstoffkraftwerken geht. Besonders Zellengasfilter stehen dabei im Fokus: Sie schützen nachgeschaltete Systeme, sind aber selbst dauerhaft hohen Belastungen ausgesetzt.

Im vorliegenden Artikel steht die Spurensuche im Vordergrund, um typische Fragestellungen von Bauteile produzierenden Unternehmen wie der Thielmann Energietechnik beantworten zu können: Was passiert mit einem Zellengasfilter nach sechs Jahren Dauerbetrieb in einer Anlage, die ausschließlich mit Wasserstoff betrieben wird? Welche Veränderungen zeigen sich im Materialgefüge und handelt es sich dabei um die viel diskutierte Wasserstoffversprödung oder eher um andere Schädigungsmechanismen?

Die Antworten auf diese Fragen sind nicht nur für Werkstoffwissenschaftler spannend, sondern auch für alle, die an der sicheren und nachhaltigen Nutzung von Wasserstoff als Energieträger interessiert sind.

Thielmann Energietechnik wurde 1981 gegründet. Nach vielen Jahren in Konzernhand erfolgte 2015 die private Übernahme – seitdem ist das Unternehmen inhabergeführt. Als weltweit agierender Spezialist für verfahrenstechnische Komponenten zur Filtration und Vorwärmung von Gasen bietet das Unternehmen seinen Kunden höchste Sicherheit, Qualität und fachliche Expertise.

Die Zellengasfilter werden in zahlreichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Auf Basis langjähriger Erfahrung im Umgang mit Wasserstoff sowie erfolgreich absolvierten Emissionstests aller Typen bewertet Thielmann die baumustergeprüften Zellengasfilter Typ ZFG/ZEFG und Typ VZF/VZEF als geeignet für den Einsatz in Wasserstoffanlagen.

Ein praktisches Beispiel ist die Power-to-Gas-Anlage (PtG) in Haßfurt, in der im Juni 2019 ein Zellengasfilter des Typs ZFG für den Betrieb mit 100 % Wasserstoff installiert wurde. Die Anlage erweitert ein Wasserstoff-Blockheizkraftwerk, in dem regenerativ erzeugter, aus Windkraft gewonnener Wasserstoff rückverstromt wird.

Zur Qualitätssicherung wurde dieser Filter beim Steinbeis-Transferzentrum Tribologie, Oberflächenanalyse und Materialprüfung in

Karlsruhe auf Material- und Werkstoffeigenschaften untersucht. Die Material- und Werkstoffprüfung dient dazu, die Eigenschaften eines Werkstoffs im Hinblick auf seine Anforderungen zu überprüfen. Bei den Prüfungen kommen analytische Verfahren zum Einsatz, um die Merkmale der Materialien zuverlässig zu ermitteln.

2 Belastung von Werkstoffen

Die Beständigkeit von metallischen Werkstoffen, Dichtungen und Kunststoffen in Wasserstoffatmosphären wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht und in zahlreichen Publikationen dokumentiert. Versuche, bei denen die mechanischen Eigenschaften vor und nach der Beaufschlagung mit Wasserstoff verglichen werden, sind jedoch zeitaufwändig, da potenzielle Änderungen erst nach längerer Exposition sicher quantifiziert werden können. Zwar steigt die Relevanz von Wasserstoff im Filtrationskontext, dennoch bestätigen Hersteller die Materialverträglichkeit häufig nur eingeschränkt oder unter Vorbehalt.

3 Untersuchungsgegenstand und Methodik

Es wurden ein Zellengasfilter (Abb. 1) nach sechsjährigem Betrieb in reinem Wasserstoffgas (H₂) sowie ein Neuteil untersucht. Die Betriebsbedingungen umfassten Umgebungstemperaturen bis 45 °C (mit Schwan-

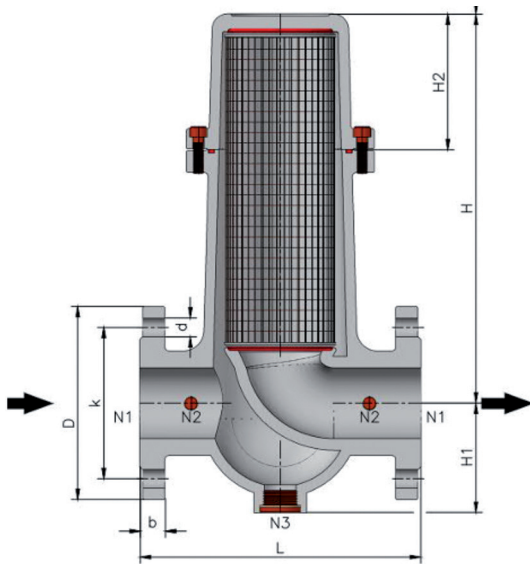


Abb. 1: Verzweigung mit Zellengasfilter

kungen), Drücke von 2 bar bis 35 bar und auf 2 °C Taupunkt getrockneten Wasserstoff (leicht feuchte Atmosphäre). Es wurden Gefügeuntersuchungen am präparierten Querschliff sowie Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie (SE/BSE) einschließlich energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

4 Ergebnisse

Die untersuchten Bauteile bestehen aus EN-GJS-400-18LT mit Kugelgraphit der Formen IV, V und VI in einer ferritisch-perlitischen Matrix. Der Perlitanteil variiert dabei örtlich. Sowohl im Neuteil (Abb. 2) als auch in dem nach sechsjährigem Betrieb (Abb. 3) treten gießereibedingte Lunker auf. Dabei sind von der Oberfläche ausgehende Risse jeweils mit lokalen Gefügeänderungen verknüpft. In den Altproben lässt sich zwischen dem Grundmaterial und der Beschichtung eine Oxidschicht nachweisen. Dabei sind keine typischen Indizien für eine Wasserstoffversprödung erkennbar. Insgesamt deuten die Befunde auf eine flächenhafte Korrosion hin, die durch eine leicht feuchte Wasserstoffatmosphäre begünstigt wird.

4.1 Untersuchungen auf Wasserstoffeinfluss

Die untersuchten Gussteile der Zellengasfilter (neu sowie nach sechsjährigem Betrieb) weisen Lunker im Material auf. Sowohl die neuen als auch die nach sechsjährigem Betrieb zeigen im Querschliff eine ungleichmäßige Verteilung von Perlit über die gesamte Querschnittsfläche. Dies ist auf die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten der kom-

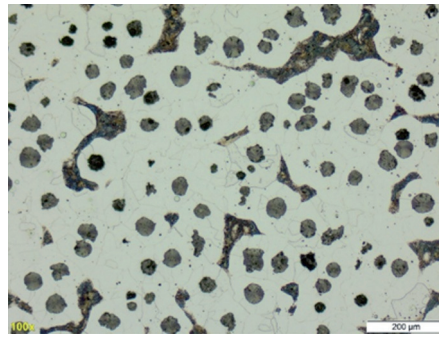


Abb. 2: Aufnahme Querschliff Gussanalyse Neuteil

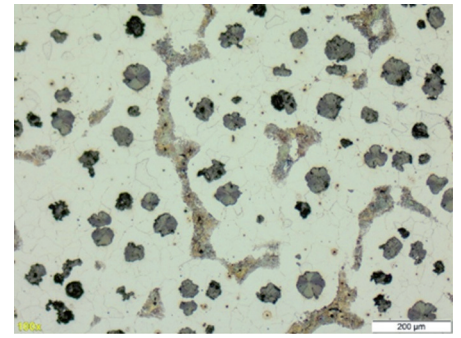


Abb. 3: Aufnahme Querschliff Gussanalyse Teil nach sechs Jahren Betrieb in H₂

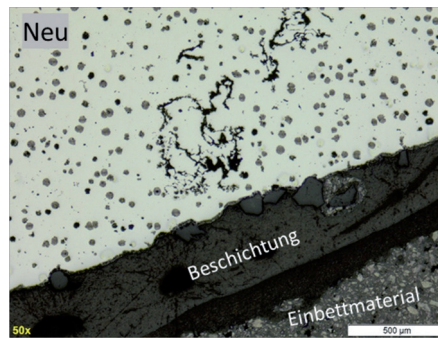


Abb. 4: Querschliff Zellengasfilter neu (Neuteil)

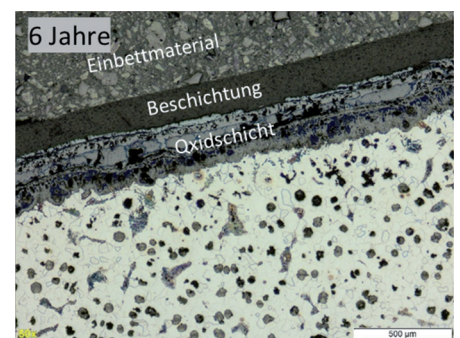


Abb. 5: Querschliff Zellengasfilter nach sechs Jahren Betrieb in H₂

plexen Geometrie zurückzuführen. Von der Oberfläche ausgehende Risse gehen mit Gefügeänderungen einher.

Die in den *Abbildungen 4* und *5* gezeigten Aufnahmen lassen eine Oxidschicht zwischen Grundmaterial und Beschichtung erkennen. Es wurden keine Risse oder Poren beobachtet, die auf eine Wasserstoffversprödung hindeuten würden. Aufgrund der Oxidbildung ist von einem korrosiven Angriff auszugehen. Eine durchgängige, flächige Oxidschicht entsteht bei Anwesenheit eines Elektrolyten zwischen Beschichtung und Grundmaterial (Flächenkorrosion).

5 Diskussion

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die beobachteten Veränderungen überwiegend korrosionsbedingt sind. Die gießereitypischen Lunker und die Perlitstreuung sind dagegen prozessbedingt und nicht auf den Betrieb mit Wasserstoff zurückzuführen. Die Oxidschichten in den Altproben deuten auf Flächenkorrosion in feuchter Wasserstoffatmosphäre hin.

6 Fazit

Im untersuchten Zeitraum zeigten sich keine Anzeichen einer wasserstoffinduzierten Versprödung. Stattdessen erweist sich eine flä-

chenhafte Korrosion durch Oxidbildung in leicht feuchter Wasserstoffatmosphäre als dominanter Mechanismus. Für die Auslegung von Komponenten sind daher gezielte Korrosionsschutzmaßnahmen wichtiger als reine Fragestellungen zur Wasserstoffversprödung. Die tribologischen Untersuchungen belegen somit die Ergebnisse der Emissionstests der baumustergeprüften Zellengasfilter von Thielmann. Unter den untersuchten Bedingungen wurden keine Hinweise auf Einschränkungen der Einsatzfähigkeit festgestellt.

Bereits heute wird Wasserstoff als vielseitiger und umweltfreundlicher Energieträger eingesetzt – insbesondere, wenn er aus erneuerbaren Energien gewonnen wird. Ein wichtiger Meilenstein für diesen Einsatz ist die Power-to-Gas-Anlage (PtG) in Haßfurt. Die Zellengasfilter des Herstellers Thielmann Energietechnik werden bereits seit mehreren Jahren in dieser Anwendung eingesetzt.

Kontakt

Thielmann Energietechnik GmbH, Kassel

➔ www.gts-thielmann.de

Steinbeis-Transferzentrum Tribologie, Oberflächenanalyse und Materialprüfung, Karlsruhe

➔ www.steinbeis-analysezentrum.com