

Einsatz von Duktulgussystemen (Rohre, Verbinder, Dichtungen) bei Wasserstoff

Kurzfassung

Daniel Podszuweit, M.Sc., M.A.

Dr.-Ing. Veenker Ingenieurgesellschaft mbH, Hannover

Dr. Michael Steiner

Open Grid Europe GmbH, Essen

Christopher Knorr, M.Eng.

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig

Stephanie Lehmann, B.Sc.

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Leipzig

Dipl.-Ing. Sonja Lutz

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe

Thomas Dornfeld, B.Eng.

Dortmunder Netz GmbH, Dortmund

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.

Technisch-wissenschaftlicher Verein

Josef-Wirmer-Straße 1–3

53123 Bonn

T +49 228 91885

F +49 228 9188990

info@dvwg.de

www.dvgw.de

Einsatz von Duktulgussystemen (Rohre, Verbinder, Dichtungen) bei Wasserstoff

Kurzfassung

Oktober 2024

DVGW-Förderkennzeichen G 202332

Motivation und Fragestellung

Das Vorhaben, für die flächendeckende Verteilung von Wasserstoffgas bzw. wasserstoffhaltigen Gasen bei Drücken $p \leq 16 \text{ bar}$ auf bereits bestehende Gasleitungen zurückzugreifen, deren Rohre und Verbinder aus Duktiguss bzw. duktilem Gusseisen bestehen, generiert Forschungsbedarf hinsichtlich der Frage, ob diese Leitungen überhaupt für einen solchen Zweck geeignet sind: Kann die Wasserstofftauglichkeit von Duktigussystemen (Rohre, Verbinder, Dichtungen) im Druckbereich $p \leq 16 \text{ bar}$ nachgewiesen werden und – wenn ja – welche Aspekte sind bei der Umstellung von Bestandsleitungen zu berücksichtigen? Das Forschungsprojekt DUWA – Einsatz von Duktigussystemen (Rohre, Verbinder, Dichtungen) bei Wasserstoff – verfolgt das Ziel, diese Frage richtungsweisend zu beantworten, und umfasst hierfür

- eine Literaturrecherche zum Stand der Forschung hinsichtlich der Interaktion von Duktiguss(rohren) mit Wasserstoffgas, wobei der Fokus auf der sogenannten Wasserstoffversprödung liegt,
- eine Auswertung von Leitungs- und Betriebsdaten sieben deutscher Netzbetreiber, bei denen Duktigussleitungen noch im Bestand vorhanden sind,
- eine elastostatische und mehrere bruchmechanische Berechnungen von Duktigussrohren auf Basis dieser Recherche und Datenauswertung sowie
- eine experimentelle Untersuchung der spezifischen Leckageraten \dot{V} von insgesamt sieben Kraftauptschluss- und Kraftnebenschlussdichtungen unter Wasserstoffbeaufschlagung, ergänzt durch ein statistisches Konzept zur Untersetzung der Ergebnisse von Dichtheitsuntersuchungen an Verbindern aus der Literatur.

Stand der Forschung

Die Norm ASME B31.12 verbietet den Einsatz von Duktiguss für Wasserstoffanwendungen mit Verweis auf die sogenannte Wasserstoffversprödung [1], berücksichtigt allerdings nicht, welche Bedingungen gegeben sein müssen, damit die Wasserstoffversprödung bei Duktiguss überhaupt zustande kommt [2] [3]. Um diese Frage zu klären – und damit auch, ob die Wasserstofftauglichkeit von Duktigussystemen im Druckbereich $p \leq 16 \text{ bar}$ nachgewiesen werden kann –, muss die Interaktion zwischen der Mikrostruktur des Duktigusses und dem Wasserstoffgas eingehend betrachtet werden.

Duktiguss ist definiert durch kugelförmige Graphiteinlagerungen in einer ferrit- bzw. ferrit-perlithaltigen Matrix [4]. Dergestalt grenzt er sich von sogenanntem Grauguss ab, bei dem der Graphit lamellenförmig ausgeprägt ist. Weil die Kerbwirkung dieser Graphitlamellen beim Duktiguss ausbleibt, weist er im Vergleich zu Grauguss vor allem höhere Bruchdehnungen A auf [5].

Wasserstoff kann ausschließlich in atomarer Form in den Duktiguss hineindiffundieren. Bei Duktigussystemen sind frische Metalloberflächen, wie sie beispielsweise bei Ermüdungsrisen entstehen, dazu in der Lage, die Moleküle des Wasserstoffgases an sich zu binden und dabei in atomaren Wasserstoff zu überführen [6]. Von diesen Oberflächen diffundieren die Wasserstoffatome gemäß dem zweiten Fick'schen Gesetz in den Duktiguss hinein und lagern sich aus energetischen Gründen bevorzugt an Fehlstellen ab, zu denen maßgeblich die Grenzflächen zwischen den Graphitkugeln und der Matrix gehören [7]. Dort rekombinieren die Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoffgas, dessen Druck die Matrix teilweise von den

Graphitkugeln abschält [6]. Diese Deformationen hinterlassen erste Mikrorisse auf Seiten der Matrix, die mit einer analogen Kerbwirkung wie die Graphitlamellen im Grauguss einhergehen.

Da der Wasserstoff im Duktiguss zusätzlich noch dessen Risszähigkeit K_{IC} reduziert, können die entstandenen Mikrorisse unter mechanischer Belastung vergleichsweise leicht anwachsen. In der Literatur wurde gezeigt, dass ein Wasserstoffdruck von $p = 7 \text{ bar}$ die Risswachstumsrate $\frac{da}{dN}$ getesteter Duktigussproben im Frequenzbereich $f > 0,1 \text{ Hz}$ um eine Größenordnung ansteigen ließ [8]. Im Zuge des Risswachstums entstehen sukzessive immer mehr frische Metalloberflächen, sodass sich der Prozess der Wasserstoffversprödung sozusagen selbst perpetuieren kann [9]. In einer Veröffentlichung aus Finnland konnten die beiden genannten Wasserstoffsenken – die Grenzfläche zwischen der Matrix und dem Kugelgraphit sowie die anwachsenden Mikrorisse – mittels Thermodesorptionsspektroskopie nachgewiesen werden [10].

Schließlich verbinden sich die anwachsenden Mikrorisse zwischen den Graphitkugeln und münden in einem Makroriss bzw. Sprödbbruch. Setzt man die Größen der Bruchoberflächen von entsprechenden Zugproben mit und ohne Wasserstoffbeaufschlagung ins Verhältnis, gewinnt man ein Maß für die Wasserstoffversprödung. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass dieses Maß der relativen Flächenreduzierung RRA unter anderem vom Durchmesser der Graphitkugeln im Duktiguss abhängt [11]. Des Weiteren wird in der Literatur angenommen, dass bei Duktiguss die relative Flächenreduzierung RRA der oben erwähnten Verringerung der Risszähigkeit K_{IC} entspricht [6].

Einem spanischen Forschungsbericht zufolge reicht ein Wasserstoffdruck von $p = 0,15 \text{ bar}$ nicht aus, um eine merkliche Wasserstoffaufnahme in Duktigussproben zu bewirken [12]. In einer finnischen Veröffentlichung hingegen wurden die genannten Wasserstoffversprödungseffekte bei einem Wasserstoffdruckäquivalent von mehreren hundert bar nachgewiesen [10].

Forschungsberichte aus Großbritannien zum Verhalten von Duktiguss unter Wasserstoffbeaufschlagung beziehen sich unter anderem auf japanische Studien, die nicht nur von Wasserstoffversprödungseffekten bei Wasserstoffkonzentrationen von $C \approx 30 \text{ ppm}$ [11], sondern auch schon bei Wasserstoffkonzentrationen von $3 \text{ ppm} \leq C \leq 5 \text{ ppm}$ berichten [7]. Die Wasserstoffversprödungseffekte ähneln sich allerdings insofern, als sich die jeweiligen Zugfestigkeiten R_m um etwa 10 %, die jeweiligen Bruchdehnungen A sowie die jeweiligen relativen Flächenreduzierungen RRA hingegen um etwa 50 % verringerten [2] [3].

Beschaffenheit von Duktigussystemen in Deutschland

Die Gesamtlänge der Duktigussleitungen, die sich in Deutschland bei verschiedenen Netzbetreibern noch im Betrieb befinden, schätzt der DVGW auf $l \approx 10.000 \text{ km}$. Von einer Länge von $l \approx 2.500 \text{ km}$, also ungefähr einem Viertel davon, wurde analysiert, dass die entsprechenden Rohre Nennweiten von DN 50 bis DN 800 und Wanddicken im Bereich von $t = 5 \text{ mm}$ bis $t = 13 \text{ mm}$ aufweisen. Als Verbinder wurden meist Schraub- oder Steckmuffen und als Dichtungsmaterial wurde größtenteils Kautschuk angegeben. Die zum Einsatz kommenden Drücke variieren von $p < 1 \text{ bar}$ bis maximal $p = 11,5 \text{ bar}$, wobei die verbrauchsbedingten Lastwechsel allesamt im Niederdruckbereich $0,02 \text{ bar} \leq p \leq 0,1 \text{ bar}$ liegen. Die am häufigsten genannten Schadensmeldungen sind Korrosionsstellen auf den Rohren sowie Leckagen der Verbinder bzw. Dichtungen.

Mechanisches Verhalten von Duktilgussrohren

Der überschlagsmäßige Vergleich derjenigen Wanddicken, die bei einem in der Gasverteilung maximalen Innendruck von $p = 16 \text{ bar}$ gemäß den Kesselformeln elastostatisch erforderlich wären, mit denjenigen, die bei den oben erwähnten Netzbetreibern tatsächlich vorliegen, ergibt im kritischsten Fall des maximalen Nenndurchmessers DN 800 eine Sicherheit von $S \approx 4$ gegenüber der Streckgrenze von $R_{p0,2} = 220 \text{ MPa}$.

Unterzieht man denselben Fall einer bruchmechanischen Berechnung mit durchweg konservativen Berechnungsparametern, zu denen Lastwechsel in Höhe von $\Delta p = 16 \text{ bar}$, eine initiale Risstiefe von $a_0 = 1,2 \text{ mm}$, eine initiale Risslänge von $2c = 50 \text{ mm}$ sowie eine wasserstoffbedingt stark reduzierte Risszähigkeit von $K_{IC} = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gehören, wird eine kritische Risstiefe a_{krit} erst bei einer Lastwechselzahl von $N_{prog} = 754.000$ erreicht. Somit ist ein Versagen von Duktilgussrohren durch Risswachstum als nicht relevant anzusehen.

Leckagen von Verbindern und Dichtungen

Die Bewertung von unterschiedlichen Verbindern und den möglichen Dichtmaterialien in Bezug auf eine Nutzung mit Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen, die im Rahmen von DUWA getätigt wurde, hat ausschließlich für die genannten Materialien Gültigkeit.

Bei 20 Dichtungen, die ein Netzbetreiber für DUWA zur Verfügung gestellt hat, wurden die Grundelastomere Nitrilbutadienkautschuk, Naturkautschuk und Chloropren identifiziert [13] [14]. Da die Wasserstoffverträglichkeit dieser Materialien gemäß [15] und [16] gegeben bzw. zu erwarten ist, wurde sie im Rahmen von DUWA nicht mehr eigens untersucht.

Experimentell untersucht wurden hingegen die Dichtwirkungen von insgesamt sieben der 20 Dichtungen mittels einer Messung der spezifischen Leckageraten \dot{V} in Anlehnung an DVGW ZP 5123 [17] und DIN EN 13555 [18] an einem Flachdichtungsprüfstand. Einige der untersuchten Dichtungen, bei denen es sich ausschließlich um Krafthaupt- und Kraftnebenschlussdichtungen handelt, wurden aus dem Bestand ausgebaut, die restlichen waren neuwertig. Bei Wasserstoffdrücken von $p = 16 \text{ bar}$ und Flächenpressungen von $\sigma = 15 \text{ MPa}$ waren die Ergebnisse allesamt unauffällig, sind allerdings im Kontext der jeweiligen Einbausituation individuell zu bewerten.

In einem Forschungsbericht aus Großbritannien konnten die Leckageraten \dot{V} von 19 verschiedensten, repräsentativen Bauteilen des UK-Gasnetzes bei einer Beaufschlagung mit Wasserstoff und Methan miteinander verglichen werden. Alle 19 Bauteile wiesen Leckagen unter Methan auf, wenn sie es zuvor auch unter Wasserstoff getan hatten. Da zwei dieser 19 Bauteile aus Duktilguss bestanden, deuten die Untersuchungsergebnisse auch auf eine allgemeine Wasserstofftauglichkeit von Gasnetz-Bauteilen aus Duktilguss hin [19].

In Felduntersuchungen bei zwei verschiedenen Netzbetreibern wurden insgesamt elf unterschiedliche Verbinderstellen auf Leckagen geprüft. An zwei Stellen konnten unter Wasserstoffbeaufschlagung unzulässige Leckageraten festgestellt werden, allerdings – analog zu oben – auch unter Erdgasbeaufschlagung. Hieraus lässt sich ebenfalls übergeordnet schlussfolgern,

dass alle Verbinder in Duktigussystemen, welche noch für Erdgas geeignet sind, auch für Wasserstoff eingesetzt werden können [20].

Aufgrund des geringen Prüfumfangs gilt es allerdings, diese allgemeine Schlussfolgerung anhand des aufgestellten, statistischen Konzepts zu untersetzen und durch weitere Messungen zu quantifizieren. Hierfür wird, je nach Fehlerwahrscheinlichkeit p und Fehlertoleranz e , ein dynamisch anzupassender Umfang von $57 \leq n \leq 227$ Stichproben (Verbinder) gefordert.

Fazit und Ausblick

Zusammenfassend sind im Rahmen des DUWA-Forschungsprojektes keine Indizien zutage getreten, die gegen eine Wasserstofftauglichkeit von Duktigussystemen im Druckbereich $p \leq 16 \text{ bar}$ sprechen. Die ermittelten Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Zuge der Umstellung bestehender Duktigussysteme auf Wasserstoffgas bei gleichbleibenden Betriebsbedingungen mit keiner signifikanten Erhöhung der Häufigkeit von Schadensereignissen und Leckagen zu rechnen ist. Es wird empfohlen, die entsprechenden Leitungsabschnitte vor der Umstellung auf Schäden und Leckagen zu prüfen und diese ggf. zu beheben.

Angesichts dieses Fazits ist der oben genannte Forschungsbedarf zwar größtenteils, allerdings noch nicht gänzlich abgedeckt. Denn ein stringenter Nachweis der Wasserstofftauglichkeit im Druckbereich $p \leq 16 \text{ bar}$ konnte lediglich für die konkret untersuchten Bauteile geführt werden. Folglich ist zu prüfen, ob im Rahmen eines DUWA-Nachfolgeprojektes weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden müssen, um allgemein auf die Wasserstofftauglichkeit von Duktigussystemen im Druckbereich $p \leq 16 \text{ bar}$ schließen und dergestalt auch die Fragestellung von DUWA einer vollumfänglichen Antwort zuführen zu können. Vorgeschlagen wird eine stichprobenartige Verifikation des Risswachstumsmodells, das für die bruchmechanischen Berechnungen verwendet wurde, aber für Gasleitungen aus Stahl konzipiert ist, und eine Ausweitung der Messungen von spezifischen Leckageraten \dot{V} bei Verbindern und Dichtungen, unter anderem auf Basis des erstellten, statistischen Konzepts.

Literaturverzeichnis

- [1] ASME B31.12, „Hydrogen Piping and Pipelines,“ ASME, New York, 2019.
- [2] M. Brown, „Materials Summary and Interpretation: Materials Assessment for the trial at Winlaton,“ *HyDeploy2 Report*, 21 05 2021.
- [3] M. Brown, „Materials Literature Review: Literature review on the effect of hydrogen on the performance of materials present in the UK distribution network,“ *HyDeploy2 Report*, 21 05 2021.
- [4] DIN EN 1563, „Gießereiwesen - Gusseisen mit Kugelgraphit; Deutsche Fassung EN 1563:2011,“ Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [5] DIN EN 1561, „Gießereiwesen – Gusseisen mit Lamellengraphit; Deutsche Fassung EN 1561:2011,“ Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [6] T. Illson , K. Thomas, J. Jones, E. Faragher und D. Baxter, „Cast Iron Materials Assessment: Cast Iron and Hydrogen Study,“ *HyDeploy2 Report*, 05 12 2021.
- [7] H. Matsunaga, T. Usuda, K. Yanase und M. Endo, „Ductility Loss in Ductile Cast Iron with Internal Hydrogen,“ *Metallurgical and Materials Transactions*, Nr. 45A, pp. 1315-1326, 2014.
- [8] H. Matsunaga, O. Takakuwa, J. Yamabe und S. Matsuoka, „Hydrogen-Enhanced Fatigue Crack Growth in Steels and its Frequency Dependence,“ *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, Nr. 375, 2017.
- [9] T. Usuda, K. Matsuno, H. Matsunaga, K. Yanase und M. Endo, „Hydrogen-induced Ductility Loss in Cast Irons,“ *Materials Science Forum*, Nr. 750, pp. 260-263, 2013.
- [10] P. Sahiluoma, Y. Yagodzinsky, A. Forsström, H. Hänninen und S. Bossuyt, „Hydrogen embrittlement of nodular cast iron,“ *Materials and Corrosion*, Nr. 72, p. 245–254, 2020.
- [11] T. Yoshimoto, T. Matsuo und T. Ikeda, „The effect of graphite size on hydrogen absorption and tensile properties of ferritic ductile cast iron,“ *Procedia Structural Integrity*, Nr. 14, p. 18–25, 2019.
- [12] nedgia Grupo Naturgy, „Abschlussbericht zur Verträglichkeitsstudie von Sphäroguss in H₂-Atmosphäre,“ Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Ingeniería Mecánica, Materiales y Fabricación.
- [13] KLINGER Kempchen GmbH, „KLINGER Kempchen,“ 2019. [Online]. Available: <https://www.klinger-kempchen.de/wp-content/uploads/2020/07/Dichtungen-D.pdf>.

- [14] Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, „Prüfbericht zur Identifikation des Grundmaterials,“ Dortmund, 2022.
- [15] DIN EN ISO 11114-2, „Gasflaschen - Verträglichkeit von Werkstoffen für Gasflaschen und Ventile mit den in Berührung kommenden Gasen - Teil 2: Nichtmetallische Werkstoffe (ISO 11114-2:2021); Deutsche Fassung EN ISO 11114-2:2021,“ 2022.
- [16] eFunda, Inc., „efunda,“ 2024. [Online]. Available: https://www.efunda.com/designstandards/oring/oring_chemical.cfm?SM=none&SC=Hydrogen%20Gas#mat.
- [17] DVGW CERT GmbH, „DVGW CERT,“ April 2024. [Online]. Available: https://www.dvgw-cert.com/medien/leistungen/download__antrag-go-zp.../_zp_5123.pdf.
- [18] DIN EN 13555, „Flansche und ihre Verbindungen - Dichtungskennwerte und Prüfverfahren für die Anwendung der Regeln für die Auslegung von Flanschverbindungen mit runden Flanschen und Dichtungen; Deutsche Fassung EN 13555:2021,“ 2021.
- [19] A. Garrison, „Cast Iron Joints Assessment: An investigation into the change in leakage when switching from natural gas to hydrogen in the UK gas distribution network,“ *HyDeploy2 Report*, 14 08 2020.
- [20] DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, „Abschlussbericht: Dichtheitsuntersuchungen an duktilen Rohrverbindungen,“ 2023.