



TTgoesH2 - ResInMa

Leittechnologie-Vorhaben „TTgoesH2“: Integration von Wasserstoff als klimaneutraler Energieträger in die industrielle und gewerbliche Thermoprozesstechnik

Teilprojekt 3 „ResInMa“: Innovative Werkstoffkonzepte für den Einsatz in Wasserstoff und dessen Verbrennungsprodukten: Feuerfestmaterialien, Stähle und Keramiken für Thermoprozessanlagen

Projektzeitraum: 01.01.2021 - 31.12.2023

Im Rahmen des Programms Leittechnologien der Energiewende bestand die Möglichkeit das Themengebiet „Integration von Wasserstoff als klimaneutraler Energieträger in die industrielle und gewerbliche Thermoprozesstechnik - TTgoesH2“ umfassend zu untersuchen und mit mehreren parallelen, thematisch eng verbundenen Forschungsvorhaben wesentliche Fragestellungen zu bearbeiten. Aus dem Transformationsansatz und um der zu erwartenden Veränderung als Technologieführer entgegenzutreten, kristallisierten sich drei wesentliche Einzelschwerpunkte für das Leittechnologievorhaben heraus:

- Verbrennungssysteme mit kleinsten Schadstoffemissionen für den Energieträger Wasserstoff bzw. dessen Gemisch mit Erdgas.
- Neuartige Verbrennungsregelungen bei veränderlichen Gasgemischen inkl. der Prozessführung unter veränderten Abgas- und Wärmeübertragungsbedingungen.
- Neue Werkstoffkonzepte für den Einsatz in Thermoprozessanlagen mit veränderten Abgaszusammensetzungen.

Im hier vorgelegten Kurzbericht werden die Ergebnisse des dritten der drei Teilvorhaben vorgestellt.

Das Teilprojekt 3 „ResInMa“ hatte die Zielsetzung, konventionell in der Thermoprozesstechnik eingesetzte Hochtemperaturwerkstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit bzw. ihres Korrosionsverhaltens in Erdgas-Wasserstoff-Verbrennungsatmosphären und einer reinen Wasserstoffverbrennungsatmosphäre zu untersuchen. Es wurde ein Screening über eine Auswahl von für die Thermoprozesstechnik bedeutenden Hochtemperaturkeramiken und feuerfesten Werkstoffe sowie hitzebeständigen Stählen durchgeführt. In Auslagerungsversuchen über 600 h wurden die industrierelevanten Einsatztemperaturen von 1000, 1250 und 1500 °C betrachtet sowie der überlagerte Einfluss der Verbrennungsatmosphären von reinem Methan (Szenario: H0), einem Gemisch aus 50 % Methan und 50 % Wasserstoff (Szenario: H50) und reinem Wasserstoff (Szenario: H100) auf Hochtemperaturmaterialien analysiert.

Keywords:

Wasserstoff, Hochtemperaturkorrosion, Hitzebeständige Stähle, Feuerfeste Werkstoffe

Zusammengefasste Erkenntnisse

Die oxidischen Keramiken reagierten mit Wasserdampf und Wasserstoff aus der Atmosphäre unter Bildung von gasförmigen Hydroxiden, die in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Materialoberfläche abgetragen werden. Es konnte in allen untersuchten Auslagerungsversuchen eine oberflächenbezogene Massenabnahme der keramischen Probenwerkstoffe festgestellt werden. Eine Besonderheit stellen die SiSiC-Werkstoffe dar, bei denen zunächst Silizium aus der metallischen Phase in der Randschicht mit der Atmosphäre unter Bildung von SiO_2 reagiert. Hier ist außerhalb der gewählten Auslagerungszeit von 600 h mit einer Massenabnahme zu rechnen, nachdem die Oxidschicht aufgebaut wurde und sich das Gleichgewicht aus Oxidbildungsreaktion in Richtung der abbauenden Reaktion mit der Atmosphäre unter Abdampfen von Silizium-Hydroxiden verschiebt. Die ermittelten Einflüsse der Verbrennungsatmosphären auf die Hochtemperaturkeramiken und feuerfesten Werkstoffe werden nachfolgend zusammengefasst.

Jargal M RN

Aluminiumoxid in Form von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist sehr beständig in den betrachteten Atmosphären. Das in Jargal M RN enthaltene $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird bei den vorliegenden Temperaturen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umgewandelt, wodurch das in der β -Phase enthaltene Na_2O mit der Atmosphäre reagiert und abdampft. Resultierend wurden, mit den weiteren untersuchten keramischen Werkstoffen verglichen, hohe Massenabträge gemessen. Bei den Proben der 1500 °C-Versuche konnte kein Natrium in den Proben nachgewiesen werden, was auf eine vollständige Umwandlung des β -Alumina hinweist. Die initialen Massenverluste sind in diesem Fall bis 200 h sehr hoch, jedoch zeigt sich anschließend eine sehr geringe Massenabnahme bis 600 h, die auf dem Niveau vom untersuchten AZS ER 1681 RN liegt. Es konnte kein erhöhter Massenabtrag durch Wasserstoffverbrennungsatmosphären gemessen werden. Die mikrostrukturellen Änderungen treten temperaturbedingt sowohl bei der Referenzatmosphäre als auch im H_2 -Verbrennungsszenario auf. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der Beeinträchtigung mechanischer Gebrauchseigenschaften werden notwendig.

SiSiC

Insgesamt ist die effektive Schädigung der SiSiC Werkstoffe in den untersuchten Atmosphären und Temperaturstufen als gering einzustufen. Im Gegensatz zu den restlichen untersuchten Keramiken ergab sich in den Auslagerungsversuchen eine Massenzunahme der Proben durch die Bildung einer oberflächlichen SiO_2 -Schutzschicht. Es kam zudem zur Anlagerung von Natrium in der oxidischen Deckschicht, welches unter anderem aus dem Werkstoff Jargal M abdampfte. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre, konnte eine stärkere Oxidschicht nach 600 h Auslagerungszeit beobachtet werden. Daraus resultiert, dass mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im Brennstoff mit einer zunehmenden Schädigung am SiSiC zu rechnen ist. In der vorliegenden Zeitskala konnte lediglich der Oxidationsprozess beobachtet werden. Es zeichnen sich Unterschiede zwischen den SiSiC Werkstoffen CarSiC-G und IntriSiC ab, die sich anhand der höheren Massenzunahmen für den Werkstoff IntriSiC sowohl bei 1000 °C als auch 1250 °C zeigen. Resultierend ist zu schlussfolgern, dass dieser Werkstoff früher eine Degradation seiner Gebrauchseigenschaften aufweist.

AZS

Der vorliegende Werkstoff AZS ER 1681® RN zeigt über alle untersuchten Temperaturen und Atmosphärenszenarien, verglichen mit den weiteren untersuchten Keramiken, sehr geringe Massenänderungen. Allerdings treten mikrostrukturelle Veränderungen wie eine lokale,

oberflächliche Glasphase auf. Es ist zu beobachten, dass dieser Effekt auf die Reaktion von Eisenoxidpartikeln und SiO_2 zurückzuführen ist. Dies ist für den Einsatz problematisch, da eine Reaktion mit dem Einsatzgut möglich ist und somit ein deutlich erhöhter Verschleiß am Werkstoff sowie eine Verunreinigung und Qualitätsbeeinflussung des Einsatzguts auftreten können. Der Einfluss der Verbrennungsatmosphäre auf die Intensität der Glasphasenbildung ist weiterführend zu prüfen.

SiO_2

Der Werkstoff Silica GNL zeigt einen deutlichen Einfluss der Wasserstoffverbrennungsatmosphären auf. Im H100-Szenario wurde die größte, nahezu lineare Massenabnahme gemessen, die rund 45 % höher als im Referenzfall ist. Verglichen mit dem untersuchten AZS ER1681® RN, welches ebenfalls SiO_2 enthält, zeigte Silica GNL einen durchgängig größeren Massenverlust auf. Es kam zur Anreicherung von Natrium in einer oberflächlich ausgetretenen Glasphase.

Insgesamt ist den Ergebnissen an den Hochtemperaturkeramiken und feuerfesten Materialien dieser Untersuchungen zu entnehmen, dass Werkstoffe mit hohem Al_2O_3 -Gehalten keinen Einfluss der Verbrennungsatmosphäre aufzeigen. Ausschlaggebend für das Werkstoffverhalten sind enthaltene Phasen aus SiO_2 und Na_2O , für die ein erhöhter Einfluss der Wasserstoffverbrennungsatmosphäre nachgewiesen wurde. Am Beispiel von reinem SiO_2 (Stella GNL) wurde aufgezeigt, dass eine wasserdampfreichere Atmosphäre zu einer deutlichen Zunahme der Schädigung durch Korrosion führt. Um einen isolierten Einfluss der Verbrennungsatmosphären auf Werkstoffe aus reinem Al_2O_3 zu untersuchen, werden derzeit an der TUBAF Auslagerungsversuche durchgeführt.

Die metallischen Hochtemperaturwerkstoffe bildeten in den ersten Stunden der Auslagerungsversuche eine oxidische Deckschicht aus. Legierungsabhängig kam es zu unterschiedlichen Zeitpunkten zum Abplatzen der Schutzschicht und zur fortschreitenden Korrosion des darunterliegenden Materials. Aus diesem Grund wiesen einige der untersuchten hitzebeständigen Stähle bereits nach 200 h Auslagerungszeit erhebliche Massenverluste durch oberflächliches Ablösen der Randschicht auf, während andere Legierungen eine deutlich dichtere Schutzschicht bildeten und auch nach 600 h geringe Massenzunahmen aufwiesen. Über eine breite Menge von metallischen Werkstoffen wurde eine höhere Massenzunahme bzw. eine gesteigerte Korrosion mit höheren Wasserstoffgehalten im Szenario festgestellt. Ein Überblick über die ermittelten Effekte wird nachfolgend dargelegt.

Ferritische hitzebeständige Legierungen

Die Ferrite 1.4742 und 1.4762 zeigten im H50-Szenario eine größere Massenzunahme als im H0-Szenario auf. Makroskopisch und mikroskopisch konnte ein schädigenderer Einfluss der H50-Atmosphäre auf die Probe nachgewiesen werden. Im H100-Szenario wurden Änderungen im Korrosionsmechanismus beobachtet. Es bildete sich eine Al_2O_3 -Schutzschicht anstatt einer Chromoxid-Schicht an der Oberfläche aus, die eine größere Beständigkeit in wasserdampfreichen Atmosphären besitzt. Während es bei der Auslagerung der Legierung 1.4742 zur Rissbildung in der Schutzschicht kam, wodurch das darunterliegende Material lokal stark korrodierte, blieb die Al_2O_3 -Schutzschicht beim Werkstoff 1.4762 erhalten. Dies konnte auf den höheren Aluminiumgehalt des Legierungskonzepts in Verbindung mit Ausheilungsprozessen zurückgeführt werden. In der reinen Wasserstoffverbrennungsatmosphäre H100 zeigte 1.4762 eine vergleichsweise geringe Massenzunahme. Die makroskopischen und mikroskopischen Analysen bestätigen, dass nahezu keine

Schädigung durch Korrosion auftrat. Somit ergibt sich für diese ferritische Legierung eine im Vergleich zur Referenzatmosphäre bessere Eignung in der reinen Wasserstoffverbrennungsatmosphäre.

Kanthal-Legierungen

Sowohl die Legierung APM als auch APMT zeigt bei den Auslagerungsversuchen bei 1000 °C eine sehr hohe Beständigkeit gegen Korrosion in allen Atmosphären, was sich durch vergleichsweise geringe Massenzunahmen und geringe mikrostrukturelle Schädigungen widerspiegelt. Mit zunehmendem Wasserstoff im Szenario konnte bei dieser Temperatur eine geringere Massenzunahme über die Auslagerungszeit festgestellt werden, was auf die schnellere Bildung einer Al_2O_3 Schutzschicht an der Oberfläche mit höheren Wasserdampfgehalten in der Atmosphäre zurückzuführen ist. Der Einfluss der Wasserstoffverbrennungsatmosphären zeigt sich besonders bei 1250 °C. Während beide Legierungen in der H0-Atmosphäre weiterhin eine Massenzunahme auf dem Niveau der 1000 °C Versuche aufzeigen, konnte für die Proben in reiner Wasserstoffverbrennungsatmosphäre ein starker Anstieg der Massenzunahmen gemessen werden. Dieser ist auf einen Zusammenbruch der Al_2O_3 -Deckschicht im H100-Szenario zurückzuführen, wodurch es zu einer starken Korrosion mit einer großen Eindringtiefe an beiden Legierungen kommt. Es kommt folglich zum Ablösen der Oxidschicht, was zu einer starken Probenschädigung führt.

Nickelbasislegierungen

Bei den Nickelbasislegierungen lässt sich eine deutliche Abhängigkeit der Korrosionsrate vom Wasserstoffszenario beobachten. Für die beiden untersuchten Legierungen 2.4633 und 2.4851 konnte mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im Szenario eine größere Massenzunahme gemessen sowie eine gesteigerte mikrostrukturelle Schädigung identifiziert werden. Die Eindringtiefe der Korrosionsprozesse ist von der Atmosphäre abhängig. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Legierung 2.4851 eine geringere Oxidationsbeständigkeit aufweist. Die gemessenen Massenzunahmen befinden sich auf dem Niveau der austenitischen hitzebeständigen Legierungen. Allerdings deutet das kontinuierliche Oxidschichtwachstum bei den Nickelbasiswerkstoffen, auch im H100-Szenario, eine höhere Beständigkeit gegen Wasserstoffverbrennungsatmosphären an.

Austenitische hitzebeständige Legierungen

Zwei der untersuchten austenitischen Legierungen, 1.4841 und 1.4876, zeigen eine gute Beständigkeit im H0 und H50 Szenario, wobei die Massenzunahme in H50 bei beiden Legierungen größer ausfallen als im H0 Szenario. Besonders 1.4841 zeigt einen größeren Unterschied zwischen den Szenarien. Der H100 Fall zeigt für beide Werkstoffe eine geringere Massenzunahme, die ab 200 h abfällt. Bestätigt wird diese Beobachtung durch ein makroskopisch und mikroskopisch erkennbares Abplatzen bzw. Auflösen der Oxidschicht, wodurch die Werkstoffeigenschaften zunehmend degradieren. Es zeigt sich, dass die reine Wasserstoffverbrennungsatmosphäre einen degradierenden Einfluss auf die Beständigkeit dieser zwei austenitischen Legierungen besitzt.

Die zwei Legierungen 1.4835 und 1.4828 zeigen unter den untersuchten Atmosphärenbedingungen durchgängig Massenabnahmen auf, was durch ein frühes Auflösen der schützenden Oxidschicht hervorgerufen wird. Insbesondere im Fall des 1.4828 kam es bei allen Atmosphären zu einem Wechsel aus Abplatzen und Wiederaufbau der Oxidschicht und infolgedessen zu einem starken Massenverlust. Es zeigt sich auch für diese Austenite eine stärkere Schädigung in den Wasserstoffszenarien.

Im Gegensatz zu den ferritischen hitzebeständigen Stählen, die in diesem Projekt untersucht wurden, weisen die Austenite 1.4841 und 1.4876 im H0 und H50 Szenario eine höhere Beständigkeit in Form

von geringeren Massenzunahmen gegen den atmosphärischen Korrosionsangriff auf, die mit den Nickelbasislegierungen vergleichbar sind. Der H100 Fall wirkt sich schädigend auf alle austenitischen Legierungen aus und der ferritische 1.4762 zeigt die beste Beständigkeit in den Versuchen. Die Ergebnisse dieses Projekts zeigen, dass die sehr teuren Nickelbasislegierungen nicht zwangsläufig für Anwendungen in Wasserstoffverbrennungs-atmosphären eingesetzt werden müssen. Bei den ferritischen und austenitischen hitzebeständigen Stählen besteht durchaus die Möglichkeit, unter den neuen Bedingungen eine ähnliche Oxidationsbeständigkeit zu erreichen.

Zusammenfassend wurde herausgefunden, dass insbesondere jene Legierungen eine hohe Beständigkeit gegen Wasserstoffverbrennungsatmosphären aufweisen, die Legierungsanteile an Aluminium über 1 wt.-% besitzen. Die sich ausbildende interne Oxidationszone mit hohen Gehalten an Aluminiumoxid wirkt sich in jedem Szenario positiv auf die Beständigkeit der Materialien aus, da diese die Oxidation der eisenreichen Matrix stark hemmt. Weiterhin wird die Beständigkeit der Chromoxidschicht verbessert und deren Ablösen verringert. Im Fall des ferritischen 1.4762 bildete sich unter den vorliegenden Bedingungen eine reine Aluminiumoxidschicht als Deckschicht auf dem Werkstoff, die eine deutlich höhere Beständigkeit gegen den oxidativen Angriff der Atmosphäre aufweist als eine Chromoxidschicht.

Alle untersuchten Legierungen, die kein Aluminium enthalten, zeichnen sich in den Auslagerungsversuchen durch einen starken, fortschreitenden oxidativen Angriff aus, der insbesondere für steigende Wasserstoffgehalte im Szenario stärker ausgeprägt ist.

Aus den Erkenntnissen der Untersuchungen entsteht eine Matrix, die als Empfehlung für den Umgang mit den entsprechenden Materialien verstanden werden soll. Diese Handlungsempfehlung ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wird der Einfluss der Wasserstoffverbrennungsatmosphären H50 und H100 qualitativ im Vergleich zur Referenzatmosphäre H0 dargestellt. Die Bewertung der Matrix spiegelt den größtenteils degradierenden Einfluss der Wasserstoffverbrennungsszenarien wider. Inwiefern die Gebrauchseigenschaften von den beschriebenen Effekten beeinträchtigt werden, ist weiterführend zu untersuchen. Insbesondere Werkstoffe, die mit einer Bewertung -/- beurteilt wurden, sind auf ihre Eignung hinsichtlich der mechanischen Kennwerte zu prüfen, um ein vorzeitiges Versagen von Bauteilen zu vermeiden.

Tabelle 1: Handlungsempfehlung mit Betrachtung der Wasserstoffsznarien im Vergleich zum Referenzzustand der Methanverbrennungsatmosphäre H0 aus den Ergebnissen der 600 h Auslagerungsversuche

Randbedingungen		1000 °C		1250 °C		1500 °C	
		H50	H100	H50	H100	H50	H100
Austenitische hitzebeständige Stähle							
1.4828	X15CrNiSi20-12	-	-				
1.4841	X15CrNiSi25-21	-	-/-				
1.4835	X9CrNiSiNce21-11-2	-	-				
1.4876	X10NiCrAlTi32-21	-	-/-				
Ferritische hitzebeständige Stähle							
1.4742	X10CrAlSi18	-	-/-				
1.4762	X10CrAlSi25	-	+				
Kanthal APM	FeCrAl	o/-	-	o/-	-/-		
Kanthal APMT	FeCrAlMo	o/-	-	o/-	-/-		
Ni-Basis Legierungen							
2.4851	NiCr23Fe15	o/-	-				
2.4633	NiCr25FeAlY	o/-	-				
Keramische und feuerfeste Werkstoffe							
siliziuminfiltriertes SiC (CarSiK-G/SiSiC)		o/-	-	o/-	-		
siliziuminfiltriertes SiC (IntrinSiC/SiSiC)		o/-	-	o/-	-		
Aluminium-Zirkon-Silikat (AZS)		o	o	o/-	o/-		-
Aluminiumoxid (Jargal M RN/Al ₂ O ₃)		o	o	o	o		o
Silica (SiO ₂)		o/-	-	o/-	-		-/-
Einfluss der Atmosphären nach den Szenarien H50 und H100 im Vergleich zu H0:							
+	Werkstoff zeigt vermindertes Korrosionsverhalten in H ₂ -Szenario						
o	Werkstoff zeigt keine signifikante Änderung des Korrosionsverhaltens in H ₂ -Szenario						
o/-	Werkstoff zeigt leicht verstärktes Korrosionsverhalten in H ₂ -Szenario						
-	Werkstoff zeigt verstärktes Korrosionsverhalten in H ₂ -Szenario						
-/-	Werkstoff zeigt deutlich erhöhtes Korrosionsverhalten in H ₂ -Szenario						

Impressum

Technische Universität Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen

Gustav-Zeuner-Straße 7, 09599 Freiberg

Bearbeiter: Prof. H. Krause, Dipl.-Ing. Chris Fritsche

Hartmut.Krause@iwtt.tu-freiberg.de



GAS- UND
WÄRMETECHNISCHE
ANLAGEN

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien

Badgasteiner Straße 3, 28359 Bremen

Bearbeiter: Dr.-Ing. M. Steinbacher, Hr. T. Boyraz



IWT

Leibniz-Institut für
Werkstofforientierte
Technologien

RWTH Aachen, Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik

Kopernikusstraße 10, 52074 Aachen

Bearbeiter: Prof. H. Pfeifer, Dr. N. Schmitz, Hr. N. Dinsing



Institut für
Industrieofenbau
und Wärmetechnik

Dieses Teilprojekt der Leittechnologieprojektes „TTgoesH2“ wurde gefördert unter der IGF-Projekt Nummer 33 LBG durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz. Wir bedanken uns ganz herzlich. Für weitere Informationen zum Abschlussbericht kontaktieren Sie bitte die FOGI (martina.hofner@vdma.org) oder den Projektkoordinator Prof. H. Krause (Hartmut.Krause@iwtt.tu-freiberg.de).



Forschungsgemeinschaft
Industrieofenbau e. V.



Industrielle
Gemeinschaftsforschung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages