Wie mit Stahlrohren die Versorgung der Zukunft intelligent gelingt

Von Holger Brauer und Georg Golisch

Um das Hauptziel einer klimaneutralen Energiewende zu erreichen, zeichnet sich ein deutliches Energieversorgungsszenario ab. Die Vermeidung des Ausstoßes von Kohlendioxid CO_2 in die Atmosphäre soll vornehmlich durch grünen Strom und Energieträgersubstanzen wie Wasserstoff gelöst werden. Jedoch ist eine Umstellung weg von fossilen Brennstoffen wie Erdgas, Öl und Kohle, hin zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft ein aufwändiger und lange währender Prozess, da neben der Industrie auch Sektoren wie Haushalt und Verkehr betroffen sind. Ein wichtiger Schritt hin zur Dekarbonisierung bietet die Reduzierung des CO_2-Ausstoßes durch die Wiederverwendung (CCU) und Speicherung (CCS) des als Nebenprodukt erzeugten Kohlendioxids. Vor allem technische Prozesse, die große Mengen CO_2 freisetzen und nur mit sehr hohem Aufwand umgestellt werden können, werden zukünftig einen zusätzlichen Prozessschritt zur Wiederverwendung und Speicherung von Kohlendioxid beinhalten müssen. Rohrleitungsbetreiber und Rohrhersteller werden sich folglich sowohl mit Wasserstoff (Druckgas) als auch mit Kohlendioxid als zu transportierende Medien befassen müssen, um die Eignung von Rohren und anderen Komponenten im Sinne einer sicheren Auslegung gewährleisten zu können. Der vorliegende Fachbeitrag wird aus Sicht eines Stahlrohrherstellers den Stand rund um das Thema Transport und Speicherung von H_2 und CO_2 in Stahlrohrleitungen beleuchten. Hierzu gehören sowohl die Betrachtung der relevanten Normenlandschaft als auch die sich daraus ergebenden Anforderungen, die notwendig sind, damit die Umstellung sicher und wirtschaftlich gelingt. Hier wird zum einen der Stand der Forschung in Literatur und eigenen Versuchen, zum anderen die offenen Fragen und derzeit diskutierten möglichen Optimierungen bzw. Erweiterungen vorgestellt, die Eingang in die Regelwerke finden könnten.

1 Einleitung

Damit die Transformation des Energiesektors hin zu regenerativ erzeugter Energie gelingt, sind der Transport und die Speicherung von Energie mittels verschiedenen Energieträgern Gegenstand der derzeitigen Betrachtung. Die Auswahl hängt dabei von Faktoren wie der benötigten Energiemenge, dem Entstehungs- und Verwendungsort, der Nutzungsart und dem technologischen Reifegrad ab. Gasförmiger Wasserstoff H_2 wird nach heutigem Stand einer der beiden Hauptenergieträger sein, da der Großteil der regenerativ erzeugten Energie in der Zukunft als Strom aus Photovoltaik und Wind gewonnen wird. Da eine Umstellung auf nicht fossil gewonnene Brennstoffe ein langwieriger Prozess ist, wird es zur Erreichung der Ziele zur Verminderung des Kohlendioxid-Ausstoßes als Übergangslösung notwendig sein, dass in technischen Prozessen in großen Mengen erzeugte CO_2-Gas zu extrahieren und die Freisetzung in die Atmosphäre über eine dauerhafte Speicherung (CCS) oder Wiederverwendung (CCU) zu vermeiden.

2 Wasserstoff H_2

2.1 Normenlandschaft

Um klare Richtlinien hinsichtlich Rohrleitungen für den Transport von Wasserstoff-Druckgas zu geben, sind weltweit die Überarbeitung, Anpassung und Neugestaltung von Regelwerken von maßgebender Bedeutung. Treibende Aspekte dieser Veränderung sind die ökonomische und nachhaltige Herstellung sowie der sichere Betrieb der Rohrleitungen. Oftmals steht hier die nordamerikanische ASME B31.12 [1] aus dem Jahr 2019 im Vordergrund, deren für den Wasserstoffbetrieb entscheidender Teil PL-3.7.1 eine grundlegende Herangehensweise an die Auslegung bietet. ASME B31.12 befindet sich derzeit in Revision, wobei eine Verringerung der stark konservativen Auslegungsvorschriften wie auch eine mögliche Anpassung der Master Design Kurve (MDC) zur Diskussion stehen. Auf Unterschiede der herkömmlichen Herangehensweise zur diskutierten Version wird mittels verschiedener Lebensdauerberechnungen in Kapitel 2.3 eingegangen. Normative Änderungen des ASME-Regelwerkes sehen vor, den Wasserstoffteil für Transport- und Verteilleitungen in die ASME B31.8 [2] (Edition 2024 oder 2026) zu überführen. Weiterhin ist der Plan, „Hydrogen Power Piping“ in der ASME B31.1 [3] und „Hydrogen Process Piping“ in der ASME B31.3 [4] zu behandeln.

Für den europäischen Raum sind die EIGA IGC DOC 121/14 [5] und die EN 1594 [6] vornehmlich relevant. Scheint eine Überarbeitung der für industrielle Leitungen vorgesehenen EIGA IGC DOC 121 aus dem Jahre 2014 vorerst nicht geplant, so steht die EN 1594 kurz vor der Fertigstellung ihrer Revision. Diese greift die Inhalte der ASME B31.12 in PL-3.7.1 auf und ergänzt um eine geänderte Ermittlung der Spannungsintensität (siehe Kapitel 2.2). Ein ähnliches Vorgehen wählte der DVGW für sein Arbeitsblatt G 463 [7], das im Jahr 2021 überarbeitet wurde. Als Ergänzung ist in 2023 die DVGW G 464 erschienen, die ein bruchmechanisches Bewertungskonzept für Stahlleitungen über 16 bar enthält [8]. Darüber hinaus hat der TÜV SÜD in Deutschland einen eigenen Prüfstandard entwickelt [9]. Auch dieser greift die Anforderungen in den oben genannten Regelwerken auf, ergänzt diese jedoch u. a. um die langsamen Zugversuche SSRT (Slow-Strain-Rate Tensile Tests).

2.2 Anforderungen

Im SSRT-Versuch wird eine Zugprobe mit deutlich reduzierter Dehnrate gegenüber einem Standard-Zugversuch bis zum Bruch belastet. Verglichen wird das Materialverhalten in gasförmiger Wasserstoffatmosphäre (hier 100 % Wasserstoff bei 80 bar) mit der Prüfung in einem inerten Medium (hier 100 % Stickstoff bei

80 bar). Durch die langsame Belastung soll es dem Wasserstoff so ermöglicht werden, in den Werkstoff einzudringen und dort zu im Werkstoff vorhandenen Störstellen zu diffundieren. Eine genaue Beschreibung des Versuchs kann z. B. [10] entnommen werden. Im TÜV-Prüfstandard ist vorgegeben, dass die in Wasserstoffatmosphäre ermittelten Werte mindestens 50 % der entsprechenden Größen im inerten Medium erreichen.

In der DVGW G 463 Anhang C und auch in der neuen Revision der EN 1594 wird eine bruchmechanische Bewertung verlangt, wenn keine ruhende Beanspruchung vorliegt oder eine Güte mit Mindeststreckgrenze > 360 N/mm² verwendet wird oder der Nutzungsgrad (design factor) $f_0 > 0{,}5$ beträgt. Letzterer wird als Sicherheitsfaktor bei der Errechnung der benötigten Rohrmindestwand in Abhängigkeit von Rohrdurchmesser, Innendruck und Materialgüte in die zu verwendende Kesselformel hinzugefügt. In ASME B31.12 ist eine Zähigkeitsbetrachtung vorgeschrieben, sobald die Umfangsspannung, hervorgerufen durch den Innendruck, in der Rohrwand 40 % der Mindeststreckgrenze SMYS des Materials überschreitet. Dann ist der Nachweis von Mindestzähigkeitswerten im Kerbschlagbiegeversuch zu erbringen sowie ein Abminderungsfaktor < 1 in der Berechnungsformel für den Leitungsdruck bzw. die Mindestwand zu verwenden (Option A). Hierdurch steigt jedoch die benötigte Mindestwand oder sinkt der erlaubte Leitungsdruck. Soll das Leitungsdesign ohne den Sicherheitsbeiwert erfolgen, so ist eine bruchmechanische Bewertung vorzunehmen (Option B), die das Verhalten des rissbehafteten Werkstoffes bzw. des Rohres unter der Annahme eines vorhandenen Anrisses berücksichtigt. Diese Bewertung beinhaltet die drei wesentlichen Punkte Spannungsintensität, Rissfortschrittverhalten und Lebensdauerberechnung. Als erstes ist der Nachweis zu erbringen, dass das zu verwendende Material unter Wasserstoffatmosphäre einen Mindestwert der Spannungsintensität unter Belastung bei vorhandenem Anriss erreicht. Die Randbedingungen des Versuchs (Druck, Mediumzusammensetzung, Temperatur) entsprechen dabei mindestens den späteren Betriebsbedingungen, wobei diese beispielsweise durch Erhöhung des Druckes auch verschärft werden können. ASME B31.12 fordert im Kapitel PL-3.7.1, Option B, eine einmalige Qualifizierung des Rohrleitungswerkstoffes an je drei Proben aus dem Grundwerkstoff, der Längs- bzw. Spiralnaht und der Wärmeeinflusszone aus jeweils drei Schmelzen (insgesamt 27 Proben). Eine Erprobung auf den Schwellenwert der Spannungsintensität K_{IH} kann hier z. B. mit der Methode der konstanten Verschiebung bestimmt werden. Dabei wird ermittelt, ob ein Ermüdungsanriss in der Probe unter der aufgebrachten Verschiebung wachstumsfähig ist. Präparation und Versuchsdurchführung sind in [11-13] genauer beschrieben. Als Kriterium wird im Versuch eine Spannungsintensität von 55 MPa√m als Mindestwert festgelegt. Erreicht der Werkstoff diesen Wert, so ist er für den Einsatz in Wasserstoff qualifiziert. Das Leitungsdesign muss so erfolgen, dass die im Betrieb erreichte Spannungsintensität K_{IA} kleiner ist als der Schwellenwert der Spannungsintensität K_{IH} von 55 MPa√m. Darüber hinaus wird dieser Schwellenwert in der späteren Lebensdauerberechnung als Abbruchkriterium genutzt. Die Spannungsintensität K_{IH} ist folglich ein notwendiger Qualifizierungswert, kein Materialkennwert und nur im linear-elastischen Fall uneingeschränkt anwendbar. Daher wird im Regelwerk EN 1594 und DVGW G 463 bei gleicher Probengeometrie eine Bestimmung der Spannungsintensität K_{JIC} über Risswiderstands- (J-R-) Versuche in Wasserstoff nach ASTM E1820 [14] vorgeschrieben. Gegenüber dem K_{IH}-Versuch wird hier die plastische Verformungsenergie der Probe mitberücksichtigt, um letztlich einen elastisch-plastischen Kennwert zu ermitteln. Die genaue Versuchsbeschreibung kann [15] entnommen werden. Durch die wesentlich aufwändigere und herausforderndere Versuchsdurchführung und -technik sind neben deutlich höheren Prüfkosten derzeit die Prüfkapazitäten weltweit deutlich eingeschränkter als beim K_{IH}-Versuch.

Durch betriebsbedingte Druckschwankungen kommt es zu einer zyklischen Beanspruchung der Leitung in Umfangsrichtung. Ein auftretendes Ermüdungsrisswachstum kann schließlich zu einer Begrenzung der Lebensdauer der Rohrleitung führen. Daher wird für die Lebensdauerberechnung die Kenntnis des Rissfortschrittverhaltens der Materialien benötigt. Sollte dies für das einzusetzende Material nicht bekannt sein, so gibt ASME B31.12 eine konservative Master-Design-Curve (MDC) vor, die für die Abschätzung der Lebensdauer verwendet werden kann. In der DVGW G 463 wird explizit der Nachweis gefordert, dass für die zu verwendenden Materialien dieses Verhalten genutzt werden kann. Wie genau die Gültigkeit der MDC aus der ASME bestimmt werden soll, bleibt jedoch offen. Um das Risswachstum da/dN als Folge einer zyklischen Belastung ΔK bemessen zu können, werden Rissfortschrittsuntersuchungen in Druckwasserstoff nach ASTM E647 [16] unter möglichst praxisnahen Betriebsbedingungen durchgeführt. Dabei wird die mit einem Anriss versehene Probe einer zyklischen Belastung ausgesetzt, die eine bestimmte Druckschwankung im Leitungsbetrieb simuliert. Da die nominelle Belastung im Versuch gleichbleibt, bei Risswachstum aber die Restquerschnittsfläche der Probe kleiner wird, steigt mit jedem Zyklus die Beanspruchung ΔK. Nach jedem Zyklus wird das Risswachstum gemessen, so dass die Rissfortschrittgeschwindigkeit da/dN je Zyklus ermittelt werden kann. Aus Gründen der Versuchs- und Messtechnik beginnt die Belastung bei einem Wert oberhalb des unteren Schwellenwertes ΔK_0, unter dem kein Risswachstum auftritt. Gerade im Startbereich können die Kurven aufgrund unterschiedlicher Ausstattung und Versuchsführung je Prüflabor differieren. Dies kann bei Verwendung der realen Kurven zu unterschiedlichen Ergebnissen in der Lebensdauerrechnung führen, da gerade bei kleinen ΔK bzw. da/dN der größte Anteil an Zyklen an der Gesamtlastspielzahl generiert wird. Aus angelegter Spannung und Fehlergröße errechnet sich gemäß der Standardbruchmechanik die Spannungsintensität K_{max}. Ist der Wert von 55 MPa√m bei der Lebensdauerrechnung erreicht, wird diese abgebrochen. Eine Fortsetzung der Rechnung ergibt in diesem Bereich hoher Spannungsintensität nur noch wenige weitere Lastwechsel bis zum endgültigen rechnerischen Versagen.

Das Risswachstumsverhalten wird dann bei der Lebensdauerberechnung verwendet. Hier wird unter zusätzlicher Annahme von maximalem und minimalem Druck und unter Berücksichtigung eines angenommenen Startrisses die kritische Zyklenzahl N_{krit} berechnet, bei der die Spannungsintensität den vorgegebenen kritischen Wert erreicht. Mit einer angenommenen Zyklenzahl bspw. pro Jahr kann darüber hinaus eine theoretische Lebensdauer berechnet werden. Als maximaler Druck wird meist der vorgesehene Leitungsdruck verwendet, woraus sich in Abhängigkeit von Rohrabmessung und Güte eine obere Spannung errechnet. Nach DVGW G 463 wird jedoch ein Mindestdruck von 100 bar in der Rohrleitung angenommen. Als Lastverhältnis R aus minimaler zu maximaler Belastung wird ein dem tatsächlichen Rohrleitungsbetrieb gegenüber konservativer Wert von R = 0,5 angenommen. ASME B31.12 lässt auch kleinere R-Werte zu, was zur Verringerung der Zyklenzahl führt und folglich eine noch konservativere Heran-

***Bild 1**: Grundsätzlicher Aufbau der Oxidschicht auf Stahl nach dem Warmwalzprozess*

gehensweise darstellt. Weiterhin verweist ASME B31.12 auf die ASME BPVC Section VIII Div 3 [12], die weitere Randbedingungen für einen sicheren Leitungsbetrieb anhand von Designfaktoren vorgibt. So verlangt KD412, die Zyklenzahlen zum Erreichen einer Fehlertiefe von 25 % der Wanddicke, 25 % der kritischen Fehlertiefe sowie 50 % der kritischen Zyklenzahl zu berechnen. Die minimale Zyklenzahl der gegebenen Varianten bildet die Designzyklenzahl N_{design}. Als weitere Randbedingung darf nach KD412 die Fehlerbreite die dreifache Wanddicke nicht übersteigen. Im Sinne einer Lebensdauerberechnung nach DVGW G 463 ist diese Randbedingung jedoch nicht anwendbar, da zu Beginn bereits eine Fehlerbreite von 50 mm angenommen wird.

In DVGW G 464 wird auf Basis der kritischen Zyklenzahl ein anderes Konzept verfolgt. Das Abbruchkriterium der Lebensdauerberechnung definiert mit 55 MPa√m auch die kritische Fehlertiefe a_{krit}. In DVGW G 464 wird vorgegeben, dass die zulässige Fehlertiefe a_{zul} mit 2/3 der kritischen Fehlertiefe angenommen werden muss. Sind 20 % der zu a_{zul} gehörigen Zyklenzahl N_{prog} im Betrieb erreicht (spätestens aber nach zehn Jahren), so schreibt die DVGW G 464 eine Verifizierung der im Leitungsbetrieb tatsächlich aufgetretenen Zyklen, Belastungen und Rissgrößen vor. Hiernach ist dann eine neue Lebensdauerberechnung durchzuführen.

2.3 Verhalten von HFI-Leitungsrohren

2.3.1 Eindringen von Wasserstoff in den Rohrstahl

Alle oben beschriebenen Untersuchungen gehen davon aus, dass Wasserstoff bereits in den Werkstoff eingedrungen ist. Im gasförmigen Zustand liegt aber der Wasserstoff zunächst als reaktionsträges[1] Molekül H_2 vor. Damit der Wasserstoff bei unseren Stahlrohren in die Rohrwand eindringen kann, muss das Molekül in einzelne Atome aufgespalten (dissoziiert) werden, da das Molekül zu groß ist und damit nicht zwischen die Atome des Metallgitters passt. Damit sich die Bindung zwischen den beiden Atomen des H_2-Moleküls löst, wird Energie benötigt, die von einer aktiven Metalloberfläche kommen kann. Liegt eine solche vor, so kann sich das Molekül dieser annähern. Überwindet das Molekül eine gewisse Aktivierungsbarriere, unterschreitet also eine gewisse Entfernung zur Oberfläche, so verringert sich der Abstand zur Oberfläche weiter. Dabei wird die H_2-Bindung mit weiterer Annäherung immer mehr gestreckt, bis das Molekül schließlich in einzelne Atome dissoziiert, und die atomare Adsorption, also das Eindringen einzelner Wasserstoffatome, erfolgen kann. Wichtig für das Verständnis des Ablaufs ist, dass die Aktivierungsbarriere im Bereich der Elektronenwolke des Metalls liegt, d. h. etwa 0,1 nm von der Metalloberfläche entfernt.[2] Bis zu dieser Entfernung reicht in etwa die Elektronenwolke um die Metallatome herum. Kommt das H_2-Molekül in diesen Bereich, so steht die Energie der freien Elektronen zum „Aufbrechen“ der H-H-Bindung zur Verfügung (Fermi-Energie). An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich die meisten Atome nach der Dissoziation wieder zu einem Molekül verbinden (rekombinieren), anstatt in das Metall einzudringen.

Entscheidend für die Wasserstoffaufnahme ist folglich eine aktive Metalloberfläche, die die notwendige Dissoziierungsenergie aufbringen kann. Im Normalfall liegt diese unter dem Vorhandensein von Sauerstoff aber nicht vor. Da Sauerstoff eine wesentlich höhere Affinität zum Metall hat als beispielsweise Wasserstoff, bildet sich bei ausreichendem Sauerstoffangebot eine Oxidschicht auf der Metalloberfläche aus, die Dissoziation und Aufnahme von Wasserstoff verhindert. Bei der Vormaterialherstellung für unsere längsnahtgeschweißten Rohre nach dem Hoch-Frequenz-Induktions- (HFI-) Schweißverfahren wird nach der Erzeugung

1 Zwei H-Atome nähern sich so weit an, dass ihre Kugelwolken überlappen und eine gemeinsame Kugelwolke bilden. Da jedes H-Atom ein Elektron besitzt, befinden sich in dieser gemeinsamen Kugelwolke zwei Elektronen, die sich in der gesamten Kugelwolke aufhalten können. Da diese nun zu beiden Atomen gehören (Elektronenpaarbindung), besitzt jedes H-Atom nun quasi zwei Elektronen und befindet sich daher im Zustand des Edelgases Helium.

2 1 nm = 10^{-9} m = 1 Millionstel Millimeter; zum Vergleich: Ein menschliches Haar hat einen Durchmesser von etwa 50.000 bis 100.000 nm

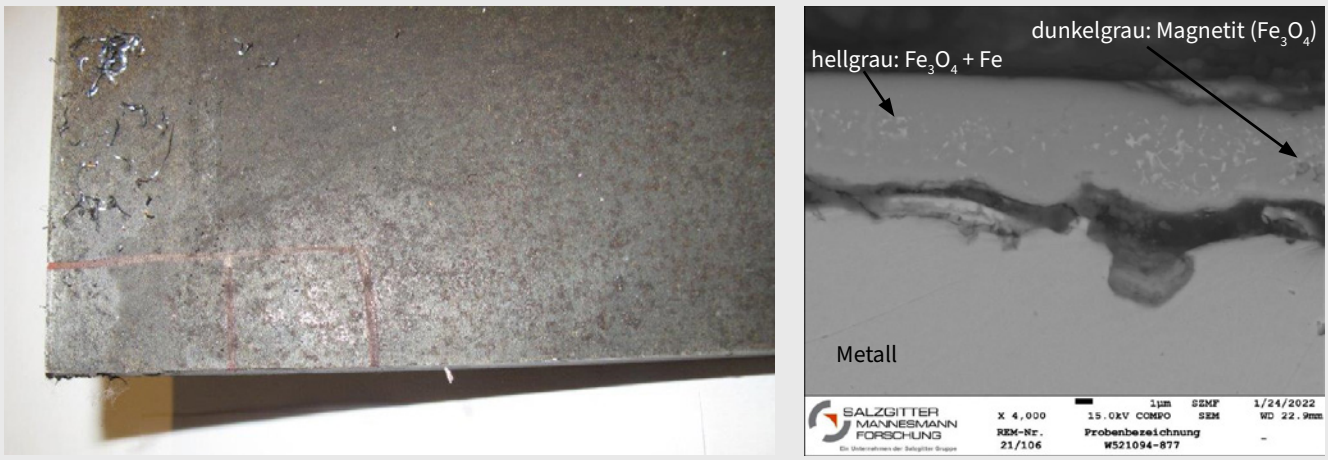

***Bild 2**: Aufsicht und Querschliff der Stahloberfläche nach der Einformung bei der HFI-Rohrherstellung am Beispiel eines API 5L X70 bzw. L485*

***Bild 3**: Aufsicht und Querschliff der Stahloberfläche nach Lagerung des Rohres im Freien*

des Stahls dieser in Form eines dicken Bleches (Bramme) mittels Stranggießverfahren vorgefertigt. Für das Auswalzen zu einem Endlosband muss dieses auf hohe dreistellige Temperaturen vorgewärmt werden. Hierbei und beim anschließenden Walzprozess bildet sich auf der Stahloberfläche eine Eisenoxidschicht FeO (Wüstit). Dieser zerfällt bei der Abkühlung dann zu Fe (Eisen) und Fe_3O_4 (Magnetit). Die typische Schichtdicke liegt hier im Bereich von 10 µm. Weiterhin kann sich auf dem Magnetit eine dünne Schicht Fe_2O_3 (Hämatit) (***Bild 1***) bilden. In ***Bild 2*** ist eine solche Oxidschicht auf der Stahloberfläche am Beispiel eines X70/L485 nach der Einformung bei der HFI-Rohrherstellung gezeigt. Hier lässt sich im oberen Bereich die bereits unterwanderte Magnetit-Schicht mit kleinen Inseln aus Magnetit und Eisen erkennen. Wird das Rohr beispielsweise nun an Luft gelagert, so kann Sauerstoff bzw. Wasser durch Risse und Poren der Magnetit-Schicht dringen und weiteres Eisen oxidieren, wodurch die Oxidschicht weiter in das Metall wächst. Durch die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit bildet sich u. a. Eisenhydroxid, z. B. FeOOH, das als brauner Rost sichtbar wird (***Bild 3***). Dieses führt auch zu einer Zerklüftung der ehemals geschlossenen Oxidschicht, was wiederum dem Wasserstoffmolekül den Zutritt unter diese Schicht ermöglicht. An der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid lassen sich teilweise Anreicherungen von Silizium und Aluminium messen (***Bild 4***). Diese haben jedoch nach jetzigem Erkenntnisstand keinen Einfluss auf einen möglichen Wasserstoffzutritt. Wird jedoch die Zusammensetzung dieser Metalldeckschicht mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS analysiert, so zeigt sich, dass zwischen Metall und Oxidschicht eine geschlossene FeO-Schicht existiert (***Bild 5***). Diese weist mit ca. 10 nm eine größere Dicke als die Reichweite der freien Elektronen des Metalls auf. Hierdurch steht für die Dissoziation des H-H-Moleküls nicht genügend Energie zur Verfügung. Ein Zutritt von Wasserstoffatomen in die Rohrwand wird dadurch verhindert.

Der Einfluss des Oberflächenzustandes konnte bereits in eigenen Untersuchungen der Salzgitter Mannesmann Forschung (SZMF) zur Wasserstoffaufnahme nachgewiesen werden (siehe

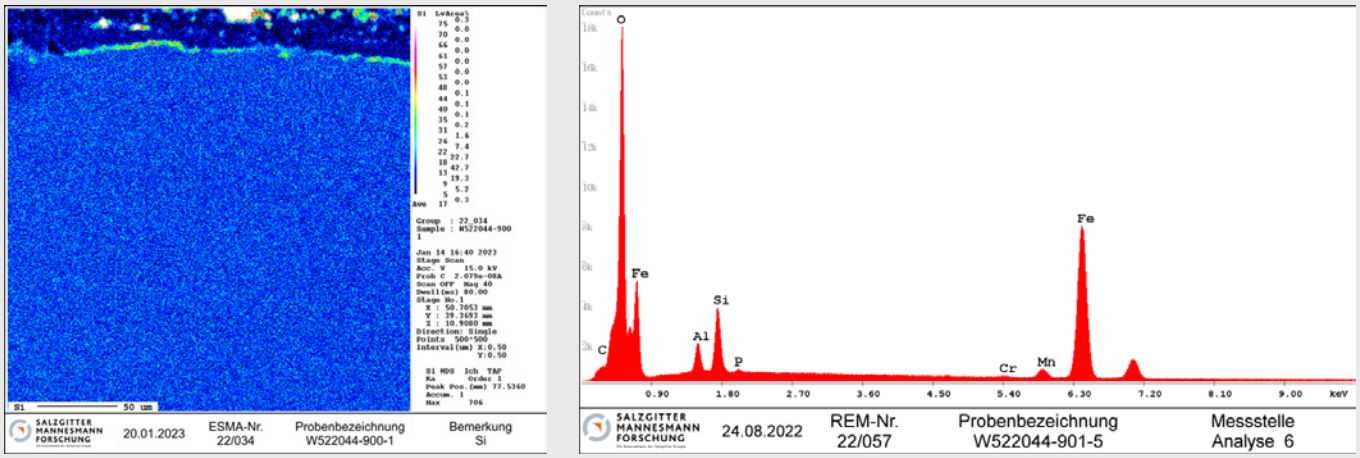

***Bild 4**: Messung des Elementgehaltes auf der oxidierten Stahloberfläche in Bild 3 mittels Elektronenstrahlmikroanalyse ESMA am Beispiel von Silizium (links) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDX (rechts)*

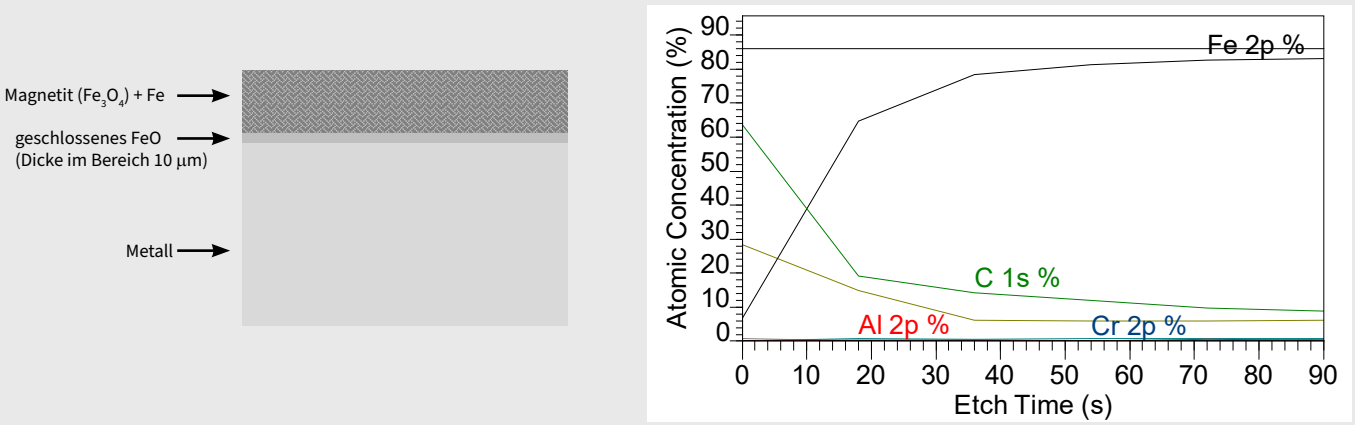

***Bild 5**: (links) Bestimmung der Metalldeckschicht mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie XPS (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf) an einer Probe, die mit 1 µm Suspension poliert und vor der Messung für 60 min an Luft gelagert wurde; bei der Messung werden pro Messdurchgang einzelne Atomlagen von der Probenoberfläche abgetragen und die freigesetzten Elemente anhand ihres Röntgenenergieniveaus bestimmt; bei der gewählten Sputterrate von 6 nm pro Minute ergibt sich eine Dicke der FeO-Schicht von ca. 10 nm; (rechts) hieraus lässt sich der prinzipielle Aufbau der Oxidschicht auf der Stahloberfläche ableiten*

beispielsweise [13, 17]). Es zeigte sich, dass neben dem Oberflächenzustand auch die Auslagerungszeit die Menge an aufgenommenem Wasserstoff beeinflusst. Vor allem bei aktivierter Oberfläche konnte ein erhöhter Wasserstoffgehalt im Werkstoff gegenüber der nicht aktivierten Oberfläche festgestellt werden. Bis zu 30 Tagen Auslagerungszeit lag der Wasserstoffgehalt aber immer unter sehr geringen 0,25 ppm. Derzeit laufen an der SZMF Langzeitversuche mit dem Zeitziel von zwei Jahren. Hiermit soll ermittelt werden, ob bzw. wann eine Sättigung mit Wasserstoff des Werkstoffs erreicht wird.

2.3.2 Wirkung von Wasserstoff im Rohrstahl

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, sind in den Regelwerken Versuche zur Qualifizierung von Stahlrohrleitungsmaterial vorgegeben, um zu überprüfen, welche Auswirkung der Wasserstoff, sollte er in die Rohrwand eindringen, auf das Materialverhalten hat. Hierzu wurden Untersuchungen zum Werkstoffverhalten ohne und mit Rissen, und statischer und zyklischer Belastung unter der Einwirkung von Druckwasserstoff bei der Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH und dem National Institute of Standards and Technology (USA) durchgeführt, wobei eine Vielzahl an Mannesmann H2ready®-Güten untersucht wurden. Über die Ergebnisse der Slow-Strain-Rate Tensile Versuche und der Versuche zur Spannungsintensität K_{IH} wurde bereits an anderer Stelle berichtet [z. B. 18]. In beiden wurden die Anforderungen aus den entsprechenden Regelwerken eingehalten. Derzeitig laufen weitere Arbeiten, um die Versuche an allen Mannesmann H2ready®-Güte zu komplettieren. Jüngst gestartet wurden die Aktivitäten zur Bestimmung der Spannungsintensität K_{JIC} für diese Güten. Eines der Ziele wird sein, die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus dem Förderpro-

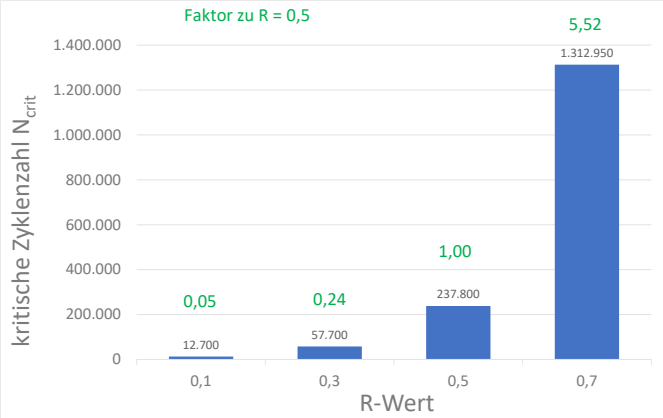

***Bild 6**: Einfluss der Druckschwankungen auf die kritische Zyklenzahl N_{crit} am Beispiel eines X60/L415, 406,4 x 8 mm, Betriebsdruck 95 bar, Tiefe des Anfangsfehlers 5 % der Wanddicke, da/dN-Kurve gemäß X60 Grundwerkstoff*

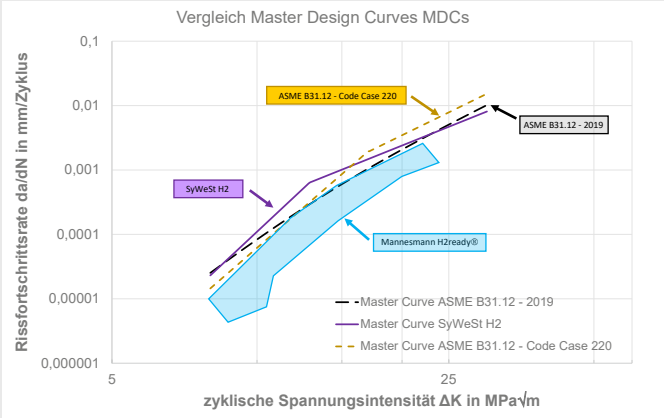

***Bild 7**: Vergleich verschiedener Master-Design-Kurven MDCs und den realen Kurven an Mannesmann H2ready®-Güten aus Rissfortschrittversuchen*

***Tabelle 1**: Einfluss verschiedener Parameter auf die rechnerische Lebensdauer eines Wasserstoff-Röhrenspeichers*

OD	WT	Material-	p_{max}	p_{min}	R	Anfangsriss			N_{design}	Jahre
mm	mm	parameter	bar	bar	-	Prüfkrit.	a_0 ,% WT	c_0 , mm	-	1 LW/Tag
323.9	16	ASME	150	15	0.1	N5	5	50	13 052	36
323.9	16	ASME	150	30	0.2	N5	5	50	24 152	66
323.9	16	ASME	200	20	0.1	N5	5	50	3 132	8.6
323.9	16	ASME	200	40	0.2	N5	5	50	5 524	15

jekt „SyWeSt H2“ [19] zu vergleichen. In diesem wurden verschiedenste Stahlrohrwerkstoffe aus dem deutschsprachigen Raum, vornehmlich von bereits verbauten und in Betrieb befindlichen Transportleitungen unterschiedlichster Güte und Alter, entsprechend untersucht und bewertet. Weiterhin befinden sich die Versuche zur Ermittlung bzw. Nachweis des Rissfortschrittverhaltens da/dN in Wasserstoffatmosphäre unter zyklischer Belastung kurz vor dem Abschluss. Hierzu wurden Ergebnisse z. B. in [18] und [20] vorgestellt und den Daten aus SyWeSt H2 gegenübergestellt. Da wie oben bereits erwähnt für die Bewertung der Gültigkeit der Rissfortschrittkurven im Vergleich zur in der ASME B31.12 vorgegebenen Master-Design-Kurve MDC in den Regelwerken bisher kein Kriterium angegeben ist, wurden bereits in [20] beispielhaft vergleichende Lebensdauerberechnungen vorgestellt. So zeigte sich die Höhe des Einflusses verschiedener Eingangsparameter auf die kritische Zyklenzahl N_{krit}. Erwartungsgemäß wird diese bei ansonsten gleichbleibenden Randbedingungen z. B. mit steigender Wanddicke erhöht. Die Verwendung der an den Mannesmann H2ready®-Materialien ermittelten Kurven gegenüber der MDC aus der ASME B31.12 ergibt einen um ungefähr Faktor 2 bis 3 höheren Wert für N_{krit}. Die Verwendung eines kleineren Anfangsfehlers auf Basis der zerstörungsfreien Kriterien bei Ultraschallprüfung (hier 5 % der Wanddicke gegenüber 10 % der Wanddicke), wie auch in den Regelwerken zu Wasserstoff berücksichtigt, erhöht extrem die kritische Zyklenzahl. So konnten in den Beispielrechnungen 5- bis 7-mal höhere Werte errechnet werden. Ähnliche Größenordnungen werden erzielt, wenn die Höhe der Druckschwankungen variiert wird. Wird das angesetzte Verhältnis R von unterer zu oberer Spannung mit 0,5 verwendet, so zeigt sich eine Steigerung der kritischen Zyklenzahl N_{crit} um etwa Faktor 5 für R = 0,7, während sich N_{crit} für R = 0,3 um etwa Faktor 5 reduziert (***Bild 6***). Wird R weiter auf 0,1 verringert, so reduziert sich die maximal erwartbare Lastwechselzahl erneut um Faktor 5. Dieses Verhältnis muss beispielsweise angenommen werden, wenn Rohre als Speicherrohre für H_2-Röhrenspeicher zum Einsatz kommen. Hier ist von häufigen Zyklen aus Füllen und Entleeren auszugehen. Tabelle 1 zeigt aus dem Projekt H2Mare - H2Wind[3] am Beispiel eines HFI-Rohres mit 323,9 x 16 mm in der Güte X52/L360 unter Verwendung der MDC aus der ASME B31.12 und eines Anfangsfehlertiefe von 5 % der Wanddicke die Auswirkung der Variation von maximalem Druck und R-Wert auf die Zyklenzahl bis zum Erreichen der kritischen Rissgröße und die Umrechnung in Lebensdauer, wenn ein Zyklus pro Tag angenommen wird. Allein die Anhebung des Designdruckes von 150 auf 200 bar verringert die rechnerische Lebensdauer des Röhrenspeichers um den Faktor 4 auf 9 bis 15 Jahre. (***Tabelle 1***)

Im Projekt SyWeSt H2 wurde aus den Rissfortschrittkurven der getesteten Materialien eine konservative Master-Design-Kurve ermittelt. Wie oben erwähnt, wird derzeit die Verwendung einer geänderten MDC in der ASME B31.12 auf Basis von [21] diskutiert. In ***Bild 7*** sind diese als „SyWeSt H2“ bzw. „ASME B31.12 - Code Case 220“ zusammen mit der MDC aus der aktuellen Version der ASME B31.12 und den Ergebnissen an unseren Mannesmann H2ready®-Güten eingetragen. Die im Rahmen von Lebensdauerberechnungen ermittelten kritischen Zyklenzahlen N_{krit} sind in ***Bild 8*** aufgetragen (linke blaue Säulen). ***Bild 9*** zeigt die hierzu

3 Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF

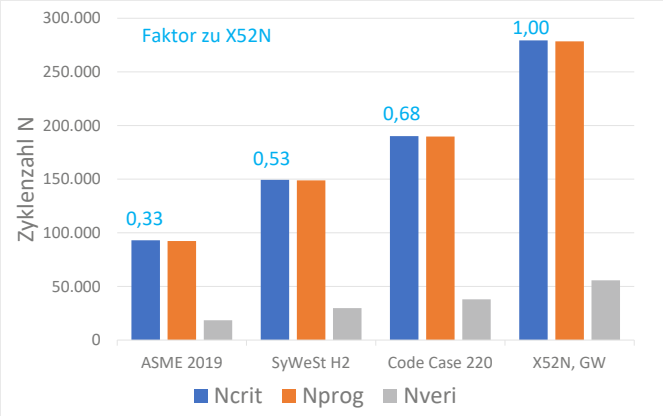

***Bild 8**: Vergleich verschiedener Zyklenzahlen basierend auf den Master-Design-Kurven MDCs (Bild 7) und den realen Kurven an der Mannesmann H2ready®-Güte X52N aus Rissfortschrittversuchen*

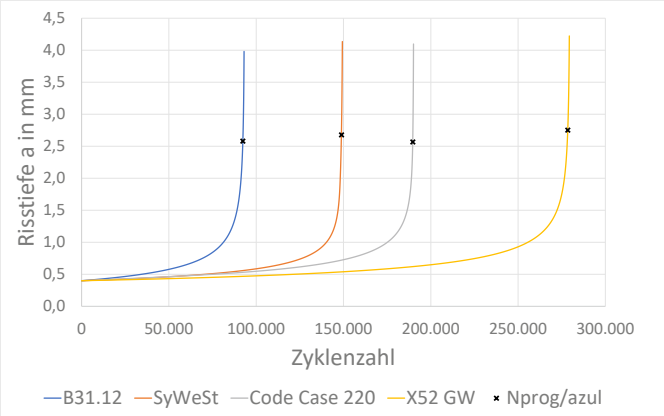

***Bild 9**: Vergleich der Entwicklung der Risstiefe mit zunehmender Zyklenzahl auf Basis der verschiedener MDCs (Bild 7) und den realen Kurven an der Mannesmann H2ready®-Güte X52N*

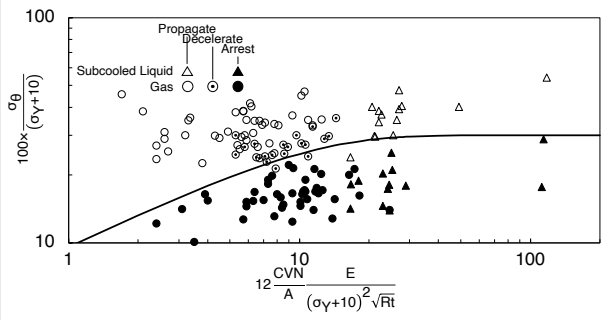

***Bild 10**: Rissausbreitungsverhalten in Full-Scale-Versuchen [31]*

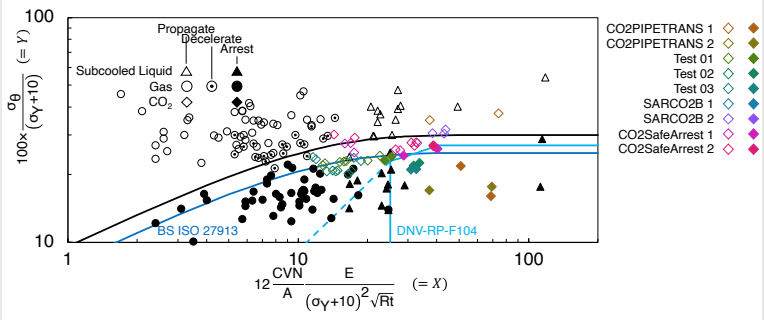

***Bild 11**: Einordnung der Full-Scale-Berstversuche mit superkritischem CO_2 zu den früheren Rissfortschritt-Versuchen*

gehörende Entwicklung der Risstiefe mit zunehmender Zyklenzahl. Dabei gibt das „obere" Ende der Kurven die jeweilige kritische Risstiefe a_{krit} bei N_{krit} an. Werden nun die o.g. Vorgaben aus der DVGW G 464 berücksichtigt, so betragen die Unterschiede zwischen den Werten N_{krit} (Zyklenzahl zum Versagen mit a_{krit}) und N_{prog} (Zyklenzahl bei der maximal zulässigen Fehlertiefe a_{zul}) lediglich 450 bis 900 Zyklen (vergleiche mittlere Säulen in Bild 8 bzw. markierte Punkte auf den Kurven in Bild 9). Dies ist auf die Entwicklung der Risstiefe auf Basis der hohen Rissfortschrittsraten zurückzuführen. Mit fortschreitender Risstiefe nimmt auch ΔK weiter zu, vgl. Bild 7. Das führt wiederum zum mit jedem Zyklus schnelleren Fortschreiten des Risses, bis letztlich sehr wenige Zyklen notwendig sind, um die kritische Risstiefe a_{krit} zu erreichen. Die Anzahl der Lastwechsel nach denen gemäß Vorgaben in der DVGW G 464 eine Verifizierung der im Leitungsbetrieb tatsächlich aufgetretenen Zyklen, Belastungen und Rissgröße erfolgen muss, kann den jeweils rechten, grauen Säulen in Bild 8 entnommen werden. Diese liegen im Bereich von etwa 18.500 Zyklen bei Verwendung der MDC aus der aktuellen ASME B31.12 bis hin zu ca. 55.500 Zyklen beim X52N.

3 Kohlenstoffdioxid CO_2

3.1 Normenlandschaft

Obwohl in den USA die Ölgewinnung mittels Injektion von Kohlenstoffdioxid CO_2 (EOR - Enhanced Oil Recovery) seit vielen Jahren gängige Praxis ist, und daher dort zahlreiche Hochdruck-CO_2-Pipelines in Betrieb sind, existieren im Gegensatz zum Themengebiet Wasserstofftransport im Bereich CO_2 wenige Normen, die konkrete Anforderungen an die Rohre bzw. Materialien der Rohrleitungen enthalten. Viele der Design-Normen behandeln das Thema CO_2 entweder gar nicht, oder geben z. B. lediglich den Hinweis, dass die Rohrleitungen auch für CO_2 genutzt werden können. Vielfach werden auch Einschränkungen hinsichtlich des Aggregatzustandes des CO_2 vorgegeben. So befasst sich beispielsweise keiner der europäischen Standards BS EN 14161, BS PD 8010 und DNV OS-F101 [22-25] mit CO_2, das bei einem Druck über seinem kritischen Punkt als Flüssigkeit in dichter Phase transportiert wird (siehe Kapitel 3.2), da zum Zeitpunkt der Erstellung noch kein CO_2 in diesem Phasenzustand transportiert wurde. Die für die USA wichtigsten Codes, die den Transport von Flüssigkeiten bzw. Gasen per Pipeline regeln, erlauben entweder nur den superkritischen Zustand des CO_2 [26, 27], oder schließen den Transport von CO_2 komplett aus [Kapitel 802.1 in Lit. 2].

In der ISO 27913 [28] aus dem Jahre 2016 werden die Besonderheiten des Mediums CO_2 und deren Auswirkungen auf das Design der Rohrleitung erstmals explizit aufgegriffen. Diese Norm befindet sich derzeit in der Überarbeitung. Eine Weiterentwicklung der Anforderungen findet sich in der DNV RP-F104 aus 2021 [29]. Derzeit läuft ein industriell gefördertes DNVGL-Projekt „CO2SafePipe", das das Thema Rissausbreitung weiter beleuchten soll. Die Erkenntnisse werden dann Eingang in die neue Revision der DNV RP-F104 finden. In Deutschland existiert seit 2022 die Technische Regel DVGW C 463 [30] als Designgrundlage. Auch diese wird zurzeit u. a. auf Basis der neueren technischen Erkenntnisse zum Rissfortschritt überarbeitet.

3.2 Anforderungen

Grundsätzlich muss eine Rohrleitung zum Transport von Hochdruckgas eine angemessene Beständigkeit gegen (in Rohrlängsrichtung) laufende spröde und duktile Brüche aufweisen. Hierzu existieren bereits seit den 1970er Jahren umfangreiche Untersuchungen und Modellentwicklungen, um das Versagensverhalten auf Basis der Kerbschlagbiegeenergie CVN zu beschreiben. So wurde bereits in [31] und [32] das Thema aufgegriffen und mit Hilfe von Full-Scale-Versuchen an Druckzylindern mit Gas und gekühlter Flüssigkeit auf Rissfortschritt bzw. Rissstopp untersucht. Bei der Auftragung der so erzielten Ergebnisse in ein Diagramm des normalisierten dekomprimierten Stresslevels (Y-Achse) über der normalisierten Zähigkeit (X-Achse) (***Bild 10***), wurde über ***Gleichung 1***[4] die benötigte Arrestspannung bestimmt (trennende Kurve der Versuche mit und ohne Rissfortschritt[5]):

$$\frac{K_c^2}{\sigma_f^2 \cdot \sqrt{\frac{D}{2} \cdot t}} = CVN \cdot \frac{12}{A} \cdot E \cdot \frac{1}{\sigma_f^2 \cdot \sqrt{\frac{D}{2} \cdot t}} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{2 \cdot c}{\sqrt{\frac{D}{2} \cdot t}} \cdot ln \sec\left(\frac{\pi}{2} \cdot M \cdot \frac{\sigma_\theta}{\sigma_f}\right) \quad (1)$$

Ob Rissfortschritt eintritt oder nicht hängt sowohl vom Rohr selbst als auch von der Charakteristik des Mediums bzw. von

4 Hierin enthalten ist z. B. die effektive Risslänge für Rissfortschritt $2c/(0{,}5{*}D{*}t)^{0{,}5}$ und der Folias-Faktor *M*; *M* gibt die zusätzliche Spannungskonzentration an der Rissspitze eines in Längsrichtung des Rohres orientierten Risses durch die Wand im Zylinder verglichen mit einem Riss durch die Wand in einer ebenen Platte wieder; die zusätzliche Spannung wird durch das Ausbeulen des Zylinders und der aufklappenden Rohrwand aufgrund des Innendrucks verursacht.

5 Die trennende Kurve ergibt sich mit $2c/(0{,}5{*}D{*}t)^{0{,}5} = 6{,}0$ und dem daraus resultierenden $M = 3{,}33$.

Betriebsdaten ab. Daten aus Full-Scale-Berstversuchen mit CO_2 zeigten, dass das aus dem Erdgasbereich bekannte oben beschriebene Modell nicht mehr anwendbar ist [33] (siehe ***Bild 11***). Die Ursache hierfür liegt hier im besonderen Phasenverhalten vom Medium CO_2. So hängt der Aggregatzustand sowohl vom Druck als auch der Temperatur ab. Zusätzlich jedoch existieren neben der festen, gasförmigen und flüssigen Phase (letztere wird manchmal auch „dichte Phase“ genannt) noch ein weiterer Zustand, welcher nicht in das uns bekannte Beschreibungsschema passt. Wird reines CO_2 über eine gewisse Temperatur erwärmt und gleichzeitig auf 73,8 bar komprimiert, wird es zu einem dichten, hoch komprimierbaren Fluid. Dieses liegt hier nicht mehr in getrennten gasförmigen und flüssigen Phasen vor, und weist eine ähnliche Dichte wie die flüssige Phase, aber eine ähnliche Viskosität wie die Gasphase auf. Das System wird dann als „superkritisches Fluid“ (supercritical phase) bezeichnet.

In der flüssigen Phase kann das CO_2 am wirtschaftlichsten transportiert werden. Hierbei ist zur Vermeidung von duktiler Rissausbreitung gegenüber z. B. Erdgas das besondere Verhalten bei der Dekompression zu beachten, da das CO_2 bei Erreichen eines bestimmten Druckes (saturation pressure p_s) in die Gasphase übergeht. Bis zur vollständigen Umwandlung bleibt der Druck im Medium trotz sinkender Dekompressionsgeschwindigkeit konstant. Im Gegensatz zu Erdgas (NG) zeigt CO_2 ein Plateau mit konstantem Druck im Druck-Geschwindigkeits-Diagramm (***Bild 12***), bei dem ein signifikanter Abfall der Dekompressionsgeschwindigkeit im Medium eintritt. Durch diese Verzögerung im Druckabfall steigt die Gefahr, dass nach erfolgter Risseinleitung die Rissfortschrittgeschwindigkeit entlang der Rohrleitung größer ist als die Geschwindigkeit der Dekompression des Mediums, so dass sich ein langlaufender Riss ausbilden kann. Hierbei ist zu jeder Zeit der Druck an der Rissspitze größer als der Druck, bei dem Rissarrest eintritt.

In der ISO 27913 (2016) wird daher zur Vermeidung von langlaufenden Rissen ein Korrekturfaktor $c_{cf} \geq 1{,}2$ eingefügt (***Gleichung 2***), der zu einer Erhöhung der Mindestwanddicke und zu einer Verschiebung der trennenden Kurve führt (Bild 11). Die Umfangsspannung σ_h wird dabei bereits mit dem Sättigungs-

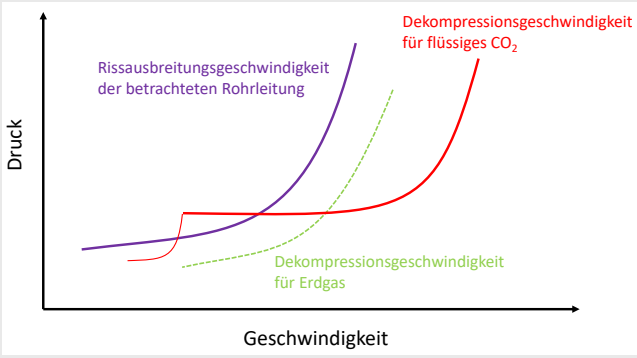

***Bild 12**: Prinzipielles Druck-Geschwindigkeits-Diagramm mit dem Dekompressionsverhalten von Erdgas (NG) und superkritischem CO_2; zusätzlich ist die Rissfortschrittgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Druckes an der Rissspitze eingetragen [34]*

(Plateau-)druck p_s über die übliche Kesselformel errechnet (***Gleichung 3***).

$$1000 \cdot \frac{C_V \cdot E}{A_c \cdot \sigma_f^2 \cdot \sqrt{\frac{D}{2} \cdot t}} = \frac{24}{\pi} \cdot ln\left(sec\left[\frac{\pi}{2} \cdot \frac{c_{cf} \cdot 3{,}33 \cdot \sigma_h}{\sigma_f}\right]\right) \quad (2)$$

$$\text{mit} \quad \sigma_h = \frac{p_s \cdot D}{2 \cdot t} \quad (3)$$

Da wie oben bereits ausgeführt, das für Erdgas gültige Modell für CO_2 nicht nutzbar ist, wird in der DNV RP F104 - 2021 ein alternatives empirisches Modell zur Abschätzung des Rissverhaltens im Versagensfalle eingeführt (Bild 11). Im Fall eines erwarteten Rissstopps (untere beiden Felder des Diagramms) kann dann abgelesen werden, ob genauere Betrachtungen durchgeführt werden müssen, oder ob Small-Scale-Versuche ausreichend für die Integritätbewertung sind (***Bild 13***). Für das Leitungsdesign wird die Prüfung an produktionsbegleitenden Proben, also von Small-Scale-Versuchen angestrebt. Im Umkehrschluss kann das Diagramm genutzt werden, um die benötigte Kerbschlagarbeit zu ermitteln, da diese auf der X-Achse mit eingeht (R_{CVN}).

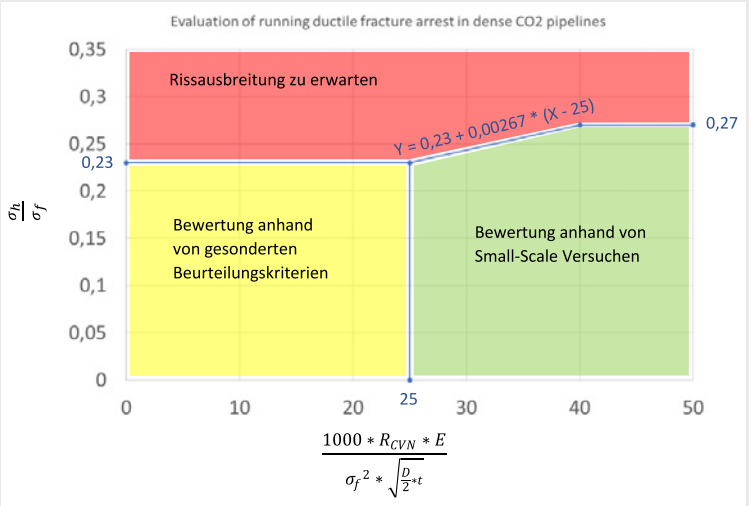

***Bild 13**: Modell zur Vorhersage des duktilen Rissausbreitungsverhaltens beim Transport von flüssigem (dense) CO_2 [29]*

mit:

$$Y = \frac{\sigma_h}{\sigma_f} \quad (4)$$

$$X = \frac{1000 * R_{CVN} * E}{\sigma_f^2 * \sqrt{\frac{D}{2} * t}} \quad (5)$$

σ_h = *Umfangsspannung (in N/mm²)*
σ_f = *Fließspannung (in N/mm²)*
D = *Rohraußendurchmesser (in mm)*
t = *Nominalwanddicke des Rohres (in mm)*
R_{CVN} = *charakteristische Kerbschlagenergie bezogen auf den Probenquerschnitt A_c (in J/mm²)*
E = *Elastizitätsmodul (in N/mm²)*

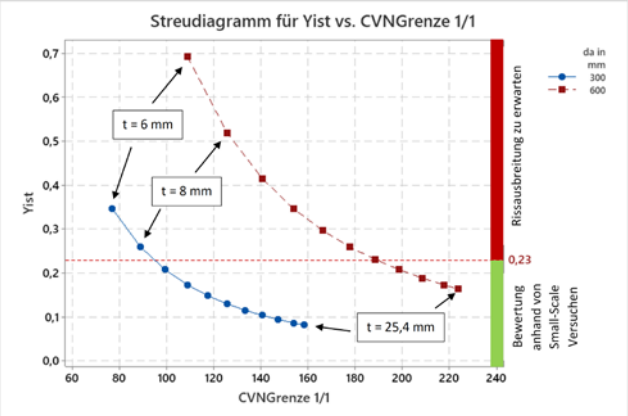

***Bild 14**: Einfluss des Rohraußendurchmessers und der Rohrwanddicke auf die notwendige Mindest-Kerbschlagenergie im Grundwerkstoff und auf das Spannungsniveau bei der Vorhersage des duktile Rissausbreitungsverhaltens beim Transport von superkritischem CO_2 (Güte L450) mit:*

Außendurchmesser	d_a *= 300 und 600 mm*
Wanddicke	*t = 6, 8, … 24, 25,4 mm*
Güte	*L450 (verwendet wird hier SMYS)*
Sättigungsdruck	p_s *= 72 bar*

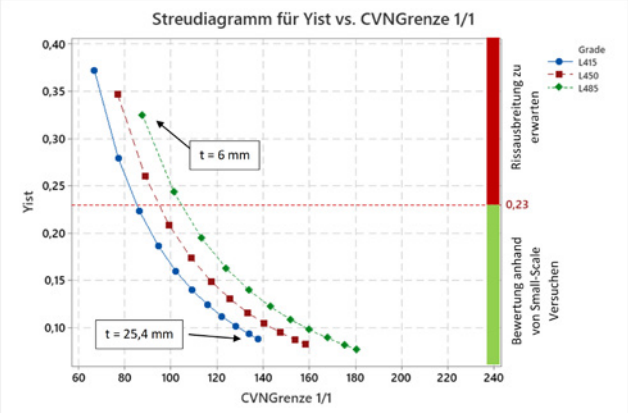

***Bild 15**: Einfluss des der Güte und der Rohrwanddicke auf die notwendige Mindest-Kerbschlagenergie im Grundwerkstoff und auf das Spannungsniveau bei der Vorhersage des duktile Rissausbreitungsverhaltens beim Transport von superkritischem CO_2 (Durchmesser da = 300 mm)*

Eine Übersicht über den Einfluss von Rohrwanddicke, Rohrdurchmesser und Rohrgüte geben hier ***Bild 14*** und ***Bild 15*** anhand von Beispielen aus dem Produktportfolio HFI-geschweißter Rohre von Mannesmann Line Pipe. Hierin wird die notwendige Kerbschlagenergie errechnet („CVNGrenze 1/1“), um mindestens die linke Grenze des Bereiches „Bewertung anhand von Small-Scale-Versuchen“ zu erfüllen (X = 25 nach ***Gleichung 5*** in Bild 13). In Abhängigkeit von Rohraußendurchmesser und Rohrwanddicke wird dann in Bild 14 für die Güte L450 ermittelt, welcher Wert für Y nach ***Gleichung 4*** erreicht wird. So kann beurteilt werden, ob der maximale Wert für Y von 0,23 (Grenze zum Bereich „Rissausbreitung zu erwarten“ bei X = 25) eingehalten wird (grüner Bereich) oder nicht (roter Bereich). Weiterhin kann so ermittelt werden, wie groß mit zunehmender Wanddicke die benötigte Kerbschlagenergie sein muss, um die weniger aufwändigen „Small-Scale-Versuche“ durchführen zu können. Gleichzeitig steigt die Sicherheit unterhalb der oberen Grenze für Y zu liegen. Mit kleineren Durchmessern sinken die notwendige Kerbschlagarbeit und ebenfalls der Wert für Y. Dabei wird für den Durchmesser da von 300 mm kein Mindestkerbschlagwert größer als 160 J/mm² errechnet. Für einen Durchmesser d_a von 600 mm liegen nur die Wanddicken von mehr als 18 mm mit benötigten Kerbschlagwerten von über 190 J/mm² im angestrebten Bereich. In Bild 15 sind dann als Beispiel für d_a = 300 mm in gleicher Weise die entsprechenden Kurven für die Güten L415, L450 und L485 aufgetragen. Verwendet wurde hier ebenfalls stets der in der API 5L vorgeschriebene Mindestwert SMYS für die Streckgrenze. Es zeigt sich, dass mit steigender Festigkeit die benötigte Kerbschlagenergie ansteigt. Im Mittel beträgt der Anstieg je Gütensprung etwa 20 J/mm². Dabei reduziert sich gleichzeitig der Wert für Y bei gleicher Wanddicke.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der DNV RP F104 folgende Einschränkungen der Gültigkeit des Modells gelten, da dieses auf Basis der zur Verfügung stehenden Full-Scale-Versuchen mit CO_2 aufbaut:

- Güten X60 - X65
- nur UP-geschweißte Rohre (HFI wird ausgeschlossen, da hohe Streckgrenzenverhältnisse an einigen Stellen am Rohrkörper vorkommen können[6]
- Medium muss überwiegend CO_2 enthalten
- Rohrdurchmesser 16“ – 26“
- Wanddicke 10 bis 26 mm
- der Charpy-Test muss ähnliche Bruchmechanismen aufweisen wie diejenigen, die in den Full-Scale-Tests beobachtet wurden (die DNV geht davon aus, dass dies wahrscheinlich erfüllt ist, wenn die CVN-Energie 250 J oder höher ist)

3.3 Verhalten von HFI-Leitungsrohren

Dass das oben beschriebene DNV-Modell Verbesserungspotenzial aufweist, lässt sich erkennen, wenn der Full-Scale-Berstversuch aus dem RFCS-Projekt SARCO2 [35] entsprechend dem Modell ausgewertet wird. Im Rahmen dieses geförderten Projektes wurden zunächst Korrosionsversuche mit unterschiedlichen CO_2-Medien aus Verbrennungsprozessen durchgeführt (***Tabelle 2*** und ***Tabelle 3***).

Anhand der Testergebnisse an unterschiedlichen Rohrmaterialien konnten folgende Empfehlungen ermittelt werden:

- Das Vorhandensein einer freien Wasserphase über 600 ppm muss verhindert werden, um eine erhebliche korrosive Wirkung zu vermeiden.
- In grundsätzlich weniger korrosiven CO_2-Gasen ist ein kurzfristiges Auftreten von freiem Wasser durchaus tolerierbar: solange der Gehalt an säurebildendem Stickoxid und Schwefeldioxid bzw. Schwefelwasserstoff, die wasserstoffinduzierte Korrosionsmechanismen auslösen können, nur in Spuren vorhanden ist.
- Der CO_2-Fluss reduziert die Korrosionsraten.
- Hohe Temperaturen und hoher Druck sollte vermieden werden.

6 Hintergrund: Beim Bersten wird Energie durch plastische Verformung beim Aufklappen der Rissflanken verbraucht, je höher das Streckgrenzenverhältnis, desto weniger Verformungsenergie steht zur Verfügung; der Hintergrund, warum dies gerade bei HFI-Rohren auftreten soll, ist bislang nicht zu ermitteln…

Die Randbedingungen des Full-Scale-Berstversuchs an einer Testleitung sind in ***Tabelle 4*** gegeben. Im Versuch wurde der Riss im HFI-Rohr gestoppt, wohingegen in allen anderen Rohren Rissfortschritt festgestellt wurde. In ***Bild 16*** sind die fünf Rohre der Testleitung in das Diagramm des DNV-Modells eingetragen. Es lässt sich erkennen, dass für keines der fünf Rohre der Testleitung Rissarrest zu erwarten gewesen war. Das HFI-Rohr wies als einziges eine Kerbschlagenergie von über 300 J bei 20 °C auf. In Fachkreisen gibt es Bedenken, die die Sinnhaftigkeit von solch hohen Werten im Kerbschlagbiegeversuch in Bezug auf die Bewertung der für Rissarrest benötigten Zähigkeit grundsätzlich in Frage stellen. Diskutiert wird derzeit, ob die Beurteilung der Zähigkeit dem Fallgewichtsversuch (Drop-Weight-Tear-Test DWTT) entnommen werden sollte. Hier zeigte sich für das HFI-Rohr ein deutlich höherer Wert gegenüber den anderen Versuchsrohren. Das o.g. DNV JIP stellt daher diese Bewertung und die zuvor bereits benannten Randbedingungen auf den Prüfstand und möchte die Gültigkeit des Modells ausweiten und dieses gegebenenfalls weiter optimieren.

4 Fazit und Ausblick

In den letzten Jahren konzentrierte sich die Bewertung der Tauglichkeit von Stahlrohren im Rahmen der Energiewende auf den erneuerbaren Energieträger Wasserstoffdruckgas. Umfangreiche Versuchsreihen zeigten u. a. den Einfluss von Wasserstoff auf den Fortschritt von angenommenen Anrissen im Stahlrohr auf. Die „Mannesmann H2ready®“-Rohre in den verfügbaren Güten stellten dabei nicht nur deren generelle Tauglichkeit, sondern auch den Vorteil moderner Rohrleitungswerkstoffe eindrucksvoll unter Beweis. Alle Erkenntnisse der unterschiedlichen Forschungsprogramme wiederum fanden ersten Eingang in die entsprechenden Regelwerke. Weitere Charakterisierungen und Untersuchungen laufen, zusätzliche Versuche und/oder Versuchsdurchführungen werden diskutiert, um noch genauere und zuverlässigere Aussagen hinsichtlich Nutzbarkeit und Design von Leitungen zu erhalten. Dabei geht es z. B. um die Bewertung der Konservativität der derzeitigen Auslegungsprinzipien, aber auch um die Wahl der Versuchsarten und deren Randbedingungen.

Mittlerweile rückt das Thema Transport von Kohlenstoffdioxid CO_2 immer weiter in den Fokus der Betrachtungen. Hauptaugenmerk im Bereich der bruchmechanischen Betrachtung liegt hier vor allem auf der flüssigen Phase des CO_2, aufgrund des besonderen Verhaltens bei der Druckentlastung. Dabei wandelt diese bei Unterschreitung eines bestimmten Druckes (Sättigungsdruck) in die gasförmige Phase um, und erzeugt so, verglichen mit gasförmigen Medien wie Erdgas oder Wasserstoff, eine deutlich erhöhte Energie für das Vorantreiben eines Risses im Versagensfalle, verglichen mit gasförmigen Medien wie Erdgas oder Wasserstoff. Erste Designmodelle sind auf Basis von wenigen Full-Scale-Berstversuchen vorhanden, weisen jedoch noch deutliches Verbesserungspotenzial auf. So werden beispielsweise mit Erhöhung der Wanddicke größere benötigte Kerbschlagwerte für Rissarrest aus dem Modell ermittelt. Gleiches gilt für größere Rohrdurchmesser und höhere Rohrgüten. Aufgabe von allen Beteiligten wie Normenstellen, Leitungsbetreibern, CO_2-Erzeugern, Herstellern usw. in den nächsten Jahren wird es sein, die Auslegungsvorschriften auf einer breiteren Basis zu entwickeln. Hierzu gehört sowohl das mechanische als auch das korrosive Verhalten. So beeinflusst beispielsweise die Medienzusammensetzung und damit die Eigenschaften des Mediums in hohem Maße das Rissverhalten der Leitungsrohre.

***Tabelle 2**: Testbedingungen der Korrosionsversuche im SARCO2-Projekt*

Prüftemperatur	5, 40, 70 °C
Prüfdruck	35 und 100 bar
Strömungsverhältnisse	stagnierend, laminar und turbulent (1,5 m/s)
Wassergehalte	600, 6.000, 60.000 ppmv und freie Wasser Phase (zweiphasiges Medium)
Testdauer	168 Stunden

***Tabelle 3**: Im SARCO2-Projekt verwendete Testmedien der Korrosionsversuche*

Inhaltsstoff	Post-combustion	Pre-combustion	Oxy-Fuel
CO	20 ppmv	4.000 ppmv	-
H_2S	-	34.000 ppmv	-
H_2	-	18.000 ppmv	-
O_2	100 ppmv	-	30.000 ppmv
NO_2	100 ppmv	-	2.500 ppmv
SO_2	100 ppmv	-	2.500 ppmv
CH_4	200 ppmv	-	-
N_2	1.700 ppmv	6.000 ppmv	7.500 ppmv
Ar	-	2.000 ppmv	2.500 ppmv
CO_2	99,778 vol.-%	93,52 vol.-%	95,50 vol.-%

***Tabelle 4**: Testbedingungen der Korrosionsversuche im SARCO2-Projekt*

Rohrdurchmesser	610 mm (24“)
Wanddicke	12,5 - 13,7 mm
Prüfdruck	127 bar
Prüftemperatur	17,8 °C
Medium	CO_2 94 %-mol | N_2: 6 %-mol
Sättigungsdruck des Mediums	≈72 bar

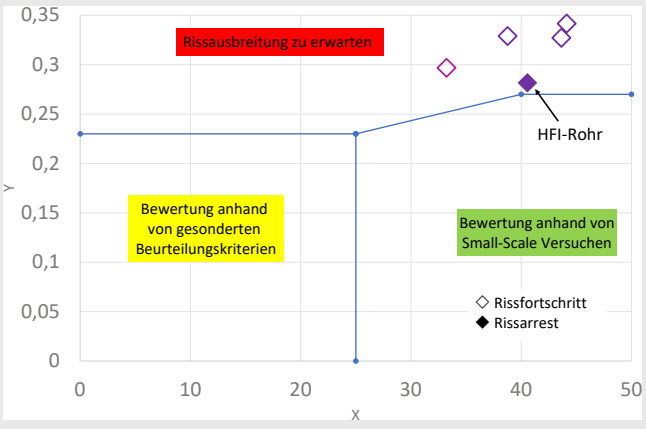

***Bild 16**: Einordnung der Rohre des Full-Scale-Berstversuches im Projekt SARCO2 in das Rissausbreitungsmodell der DNV RP-F104 (vgl. Bild 13)*

Dieses soll auf über verschiedene Methoden wie Finite-Element Simulation, Laborversuche, Medium- und Full-Scale-Versuche untersucht und abgebildet werden.

5 Literatur

[1] ASME B31.12 (2019): “Piping and Pipelines”, The American Society for Mechanical engineers, New York, USA

[2] ASME B31.8 (2022): “Gas Transmission and Distribution Piping Systems”

[3] ASME B31.1 (2022): “Power Piping”

[4] ASME B31.3 (2022): “Process Piping”

[5] EIGA (European Industrial Gases Association) Richtlinie IGC Doc 121/14 (2014) “HYDROGEN PIPELINE SYSTEMS“

[6] DIN EN 1594 (2022, Entwurf): Gasinfrastruktur – Rohrleitungen für einen maximal zulässigen Betriebsdruck über 16 bar – Funktionale Anforderungen

[7] DVGW G 463 „Gasleitungen aus Stahlrohren für einen Auslegungsdruck von mehr als 16 bar; Errichtung“ (2021)

[8] DVGW G 464 „Bruchmechanisches Bewertungskonzept für Gasleitungen aus Stahl mit einem Auslegungsdruck von mehr als 16 bar für den Transport von Wasserstoff“ (2023)

[9] TÜV SÜD Prüfstandard P-003 „Werkstoffbeständigkeit gegenüber Druckwasserstoff“(2021)

[10] Brauer, H.; Simm, M.; Wanzenberg, E., Henel, M.: Transport von gasförmigem Wasserstoff via Pipelines? Aber sicher! – H2 by Mannesmann. 3R 10/11 (2018), S. 63/7

[11] ASTM E1681 (2013): Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials

[12] ASME BPVC (2019): “ASME BPVC Section VIII Division 3 (2019) Alternative Rules for Construction of High Pressure Vessels”. The American Society for Mechanical engineers, New York, USA

[13] Höhler, S.; Wanzenberg, E.; Brauer, H.; Kalwa, C.; Muthmann, E.; Ratke, D.; Völling, A.: Wasserstoffleitungen – Anforderungen und relevante Prüfungen für Stahlrohre. Oldenburger Rohrleitungsforum 2023 (Proc. Conf.)

[14] ASTM E1820 (2018): Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness

[15] Marewski, U.; Silcher, H.: Bruchmechanische Untersuchungen zur Qualifizierung von Werkstoffen für Wasserstoffhochdruckleitungen. Oldenburger Rohrleitungsforum 2022, S. 660-675 (Proc. Conf.)

[16] ASTM E647 (2015): Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates

[17] Brauer, H.: Die H2ready Pipeline - die wirtschaftlichste Stromleitung, der beste Stromspeicher. Oldenburger Rohrleitungsforum 2022, S. 238 - 256 (Proc. Conf.)

[18] Brauer, H.; Golisch, G.: Stahlrohre für die Energiewende - Already Ready. Oldenburger Rohrleitungsforum 2023, S. 375-390 (Proc. Conf.)

[19] Steiner, M.; Marewski, U.; Silcher, H.: DVGW-Projekt SyWeSt H2: Stichprobenhafte Überprüfung von Stahlwerkstoffen für Gasleitungen und Anlagen zur Bewertung auf Wasserstofftauglichkeit. Abschlussbericht Januar 2023, DVGW Forschungsprojekt G 20200

[20] Brauer, H.; Golisch, G.: Längsnahtgeschweißte HFI-Stahlrohre für Wasserstoffanwendungen. bbr 07/08 (2023), S. 36-41

[21] San Marchi, C.; Ronevich, J.; Bortot, P; Wada, Y.; Felbaum, J.; Rana, M.: TECHNICAL BASIS FOR MASTER CURVE FOR FATIGUE CRACK GROWTH OF FERRITIC STEELS IN HIGH-PRESSURE GASEOUS HYDROGEN IN ASME SECTION VIII-3 CODE. Proceedings of the ASME 2019 Pressure Vessels & Piping Conference, PVP 2019 July 14-19, 2019, San Antonio, TX, USA (PVP2019-93907)

[22] BS EN 14161 (2011) + A1 (2015): “Petroleum and natural gas industries. Pipeline transportation systems“

[23] BS Document PD 8010-1 (2015) + A1 (2016): “Pipeline systems. Steel pipelines on land. Code of practice”

[24] BS Document PD 8010-2 (2015) + A1 (2016): “Pipeline systems. Subsea pipelines. Code of practice”

[25] DNVGL-ST-F101 (2021): Submarine pipeline systems

[26] US Federal Code of Regulations, Title 49, Volume 3, Part 195 – “Transportation of Hazardous Liquids by Pipeline” (§ 195.2 Definitions)

[27] ASME B31.4 (2022): “Pipeline Transportation Systems for Liquids and Slurries”

[28] ISO 27913 (2016): Carbon dioxide capture, transportation and geological storage - Pipeline transportation systems

[29] Recommended Practice DNV-RP-F104 (2021): “Design and operation of carbon dioxide pipelines.”

[30] Technische Regel - Arbeitsblatt DVGW C463 (2022): „Kohlenstoffdioxidleitungen aus Stahlrohren - Planung und Errichtung“

[31] Maxey, W.A., Kiefner, J.F., Eiber, R.J. and Duffy, A.R., 1972. Ductile fracture initiation, propagation, and arrest in cylindrical vessels. In Fracture Toughness. Proceedings of the 1971 National Symposium on Fracture Mechanics Part II. ASTM STP 514. Urbana-Champaign, Illinois, 31 August-2 September 1971. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials. 70-81.

[32] Maxey, W.A., 1974. Fracture initiation, propagation and arrest. Paper J. In Fifth Symposium on Line Pipe Research. Houston, Texas, USA, 20-22 November 1974. Catalogue No. L30174. Chantilly, Virginia, USA: Pipeline Research Council International.

[33] Cosham, A.; Guillaume, M., Æstby, E.; Barnet, J.: THE DECOMPRESSED STRESS LEVEL IN DENSE PHASE CARBON DIOXIDE FULL-SCALE FRACTURE PROPAGATION TESTS. Joint Technical Meeting der EPRG, JTM 2022

[34] Gallon, N.; Sandana, D.; Robson, P.: CO2 PIPELINES – BACK TO THE FUTURE? Technology for Future and Ageing Pipelines (TFAP) 2022, Gent, Belgium (Proc. Conf.) (ISBN: 978-0-646-99061-3)

[35] Di Biagio, M.; Spinelli, C. M.; Brauer, H.; Kassel, C.; Kalwa, C.; Erdelen-Peppler, M.; Cooper, R.; Wessel, W.; Voudouris, N.; Saysset, S.; Jäger, S.: Requirements for safe and reliable CO2 transportation pipeline (SARCO2). Final report of the European Commission - Research Fund for Coal and Steel, RFSR-CT-2011-00033, 2017 (ISBN 978-92-79-77023-4)

SCHLAGWÖRTER: HFI-Rohre, Wasserstoff H_2, Kohlendioxid CO_2, Gastransport, Rissfortschritt

AUTOREN

Dr.-Ing. **HOLGER BRAUER**
Mannesmann Line Pipe GmbH, Siegen
Tel. +49 2381 420-447
holger.brauer@mannesmann.com
: Stand Nr.: HA1-F.07

Dr.-Ing. **GEORG GOLISCH**
Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, Duisburg
Tel. +49 203 999-3223
g.golisch@du.szmf.de