

# Stahlrohre für die untertägige Wasserstoffspeicherung

## Aussagefähigkeit von Eignungsnachweisen an Rohren nach API 5 CT

Thomas Faber

Rohrleitungen, Stahlrohre, Stahlgüte, Normung, Wasserstoff, Speicher

*Große Abweichungen der chemischen Zusammensetzung innerhalb der gleichen Stahlgüte sowie mögliche Unterschiede bei der Wärmebehandlung erschweren die Tauglichkeitseinschätzung von Stählen für die untertägige Speicherung von Wasserstoff und lassen weitgehend pauschale Aussagen zur Eignung einer nach API 5 CT genormten Stahlgüte nicht zu.*

### 1. Einleitung

Die Rohrwerkstoffe für die Untertagespeicherung von Fluiden sind in der API 5 CT [1] genormt. Anders als bei der Exploration und Förderung bestimmter Kohlenwasserstoffe hatten die untertägig gespeicherten Medien bisher keine werkstoffverändernden Eigenschaften während des Betriebes, d. h., die ursprünglich beim Einbau von Werkstoffen vorhandenen Werkstoffkennwerte blieben im Wesentlichen auch nach Betriebszeiträumen von 20 Jahren und mehr unverändert. Durch die avisierte und in Testbetrieben teilweise bereits umgesetzte Speicherung von Wasserstoff wird sich diese Ausgangsbedingung ändern. Hieraus entstehen neue Anforderungen an die Stahlwerkstoffe, die bei der untertägigen Speicherung eingesetzt werden.

Wasserstoff besitzt die Möglichkeit, in dissoziiertem Zustand in ein Metallgitter einzudringen und sich dort zu bewegen. Diese Tatsache führt in Verbindung mit Rekombinationsvorgängen der Wasserstoffatome zur Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften. Insbesondere lässt sich ein Zähigkeitsabfall von Stahlwerkstoffen feststellen, der auf ein erhöhtes Spannungsniveau im Metallgitter durch die Wasserstoffpräsenz zurückzuführen ist. Der Zähigkeitsabfall kann in Überlagerung mit inneren oder äußeren Spannungen zu irreversiblen Werkstoffschädigungen wie beispielsweise Rissen (**Bild 1**) führen, die die Belastbarkeit einer Konstruktion stark einschränken und zur Überlastung mit Versagen führen können.

Zur Vermeidung dieser Auswirkungen werden derzeit verstärkt Werkstoffuntersuchungen und -prüfungen an Stählen, die bereits in bestehenden Bohrlochkonstruktionen vorhanden sind oder perspektivisch in der Untertagespeicherung eingesetzt werden sollen, durchgeführt. Dabei ergeben sich

Diskrepanzen bei der Einordnung und Anwendbarkeit der Prüfergebnisse, die auf die Normung der Rohrwerkstoffe für die Bohrtechnik nach API 5 CT zurückzuführen sind.

Nachfolgend soll auf die Ursachen dieser Diskrepanzen eingegangen werden. Nicht Bestandteil der Betrachtungen sind der Umfang notwendiger Prüfungen sowie die Auswahl geeigneter Verfahren zur Ermittlung repräsentativer Prüfergebnisse.

### 2. Kriterien für die Spezifikation von geeigneten Stählen bei Wasserstoffbeaufschlagung

Für den Einsatz von Werkstoffen bei der untertägigen Speicherung von Wasserstoff bestehen bisher keine ausreichenden Einsatzerfahrungen. Einzig die Speicherung von Stadtgas in den 70er und 80er Jahren bietet auf Grund des hohen Wasserstoffanteils im Stadtgas von bis zu 50 % erste Ansätze. Demgegenüber ist Wasserstoff auch in reiner Form obertägig in chemischen Prozessen schon seit geraumer Zeit ein übliches Produkt, so dass für diesen Bereich hinsichtlich Werkstoffauswahl und -einsatz zahlreiche Betriebserfahrungen vorliegen. Der verbreitete Einsatz von Rohrleitungen zum Wasserstofftransport führte in diesen Bereichen zwangsläufig für die ingenieurtechnische Auslegung auch zur Erstellung von Richtlinien, die diese Erfahrungen widerspiegeln.

#### 2.1 Chemische Zusammensetzung

Eine dieser Richtlinien für die Werkstoffauswahl sowie für die Montage- und Verarbeitungsbedingungen stellt die EIGA IGC Doc 121/14 [2] dar. Diese Richtlinie legt geeignete Werkstoffe über Auswahllisten fest. Die dort genannten Werkstoffe verfügen über eine festgelegte chemische Zusammensetzung

**Tabelle 1:** Schmelzenanalysen und Wärmebehandlungszustände J 55

Schmelze-Nr.	C in %	Si in %	Mn in %	P in %	S in %	Cu in %	V in %	Wärmebehandlungszustand
312679	0,38	0,22	1,32	0,010	0,003	k. A.	k. A.	normalisierend endgewalzt
930346	0,10	0,25	0,82	0,010	0,002	0,23	0,04	gehärtet und angelassen
362002	0,18	0,42	1,55	0,017	0,001	0,13	0,11	normalisiert

k. A. – keine Angaben

mit Maximalgehalten von Legierungselementen, die maßgeblich die Werkstoffeigenschaften und somit die Anwendbarkeit des Werkstoffs bei Wasserstoffkontakt beeinflussen.

### 2.2 Wärmebehandlung

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt auch der Wärmebehandlungszustand eines Stahls eine entscheidende Rolle. Mit einer Wärmebehandlung eines Stahls werden der Grundspannungszustand und die Beschaffenheit des Gefüges sowie die sich daraus ergebenden Kennwerte wie Streckgrenze, Zugfestigkeit, Härte oder auch Zähigkeit festgelegt. Alle diese Eigenschaften sind für die Anwendbarkeit eines Stahls in einer Wasserstoffumgebung elementar, so dass die EIGA IGC Doc 121/14 hierfür auch Festlegungen vorsieht.

Ähnliche Konzepte der Spezifikation von Werkstoffen mit Festlegung der chemischen Zusammensetzung, des Wärmebehandlungszustandes sowie der Definition von Grenzwerten für Werkstoffeigenschaften werden auch für andere Einsatzzwecke, bei denen die Materialien einer eigenschaftsändernden Medienbeanspruchung wie beispielsweise bei einer Sauerogasbeaufschlagung unterliegen, umgesetzt.

### 3. Normung der Rohrstähle für Untertageanwendungen

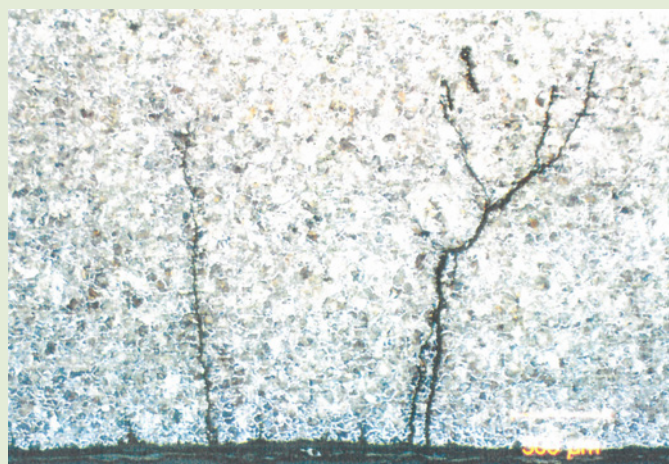
Die Rohrstähle für Untertageanwendungen werden in der API 5 CT klassifiziert. Die in der Speichertechnik häufig verwendeten Werkstoffgüten J 55, K 55 und N 80 Type 1 bzw.

N 80 Q besitzen nach API 5 CT keine festgelegte chemische Zusammensetzung. Einzig die Gehalte von Phosphor und Schwefel sind mit jeweils maximal 0,03 % begrenzt.

Damit lässt die Vorschrift eine breite Variabilität der chemischen Zusammensetzung für diese Werkstoffe zu. Dass diese breite Vielfalt in der Praxis auch tatsächlich vorkommt, zeigen ausgewählte Schmelzenanalysen für den Werkstoff J 55 in **Tabelle 1**. Ähnliche Übersichten mit stark schwankenden Gehalten der Legierungselemente lassen sich bei unterschiedlichen Schmelzen auch für andere in der Speichertechnik verwendete Werkstoffe darstellen.

Im Vergleich hierzu weisen auch die Schmelzen wasserstoffgeeigneter Stähle für Obertageanwendungen wie beispielsweise der X 52 unterschiedliche Gehalte an Legierungselementen auf, wobei die Gehalte relevanter Elemente durch Grenzen festgelegt sind. Diese festgelegten Grenzen sollen herstellungsbedingte Toleranzen der chemischen Zusammensetzung gestatten, ohne wesentliche Eigenschaften des Stahls zu ändern.

Große Abweichungen der chemischen Zusammensetzung hingegen können auch zu abweichenden Eigenschaften des Stahls, wie einer abweichenden Resistenz gegenüber dem Wasserstoffeinfluss, führen. Sind große Abweichungen der chemischen Zusammensetzung innerhalb einer Stahlgüte wie beispielsweise bei den häufig verwendeten Stahlgüten J 55 oder K 55 der API 5 CT möglich, lässt sich demzufolge aus dem Nachweis der Eignung einer bestimmten Zusammensetzung einer Stahlgüte nicht automatisch die Eignung anderer



**Bild 1:** Der Zähigkeitsabfall kann in Überlagerung mit inneren oder äußeren Spannungen zu irreversiblen Werkstoffschädigungen wie beispielsweise Rissen führen

Zusammensetzungen der gleichen Stahlgüte ableiten. D. h., mit dem Nachweis der Eignung einer Schmelze der aufgelisteten Zusammensetzungen des J 55 für Wasserstoff in **Tabelle 1** ist nicht zwangsläufig die Eignung der anderen aufgelisteten Schmelzen gegeben, da die Zusammensetzungen auf Basis der API 5 CT eine große Variabilität aufweisen.

Ähnlich wie bei der chemischen Zusammensetzung verhält es sich mit dem Wärmebehandlungszustand der Stähle. In Abhängigkeit der geforderten Qualitätskriterien PSL 1 bis PSL 3 (Product Specification Level) sind für die Werkstoffe J 55 und K 55

- keine Wärmebehandlung
- die Wärmebehandlung normalisiert
- normalisiert und angelassen oder
- gehärtet und angelassen möglich.

Die Güte N 80 Type 1 sollte entweder normalisiert oder normalisiert und angelassen sein. Einzig der N 80 Q hat mit Härten und Anlassen eine fest vorgegebene Wärmebehandlung. Dass abweichende Wärmebehandlungen bei verschiedenen Lieferungen der gleichen Stahlgüte in der Realität tatsächlich auftreten, zeigt **Tabelle 1**.

Da unterschiedliche Wärmebehandlungszustände entsprechend den vorhandenen Regelungen zur Werkstoffauswahl Auswirkungen für die Beständigkeit eines Stahls in einer Wasserstoffatmosphäre haben, können Stähle der gleichen Werkstoffgüte mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung auf Grund des vorliegenden Wärmebehandlungszustandes unterschiedliche Resistenzen gegenüber dem Wasserstoffeinfluss aufweisen.

Die Kombination möglicher, sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen und Wärmebehandlungszustände führt zwangsläufig auch zu unterschiedlichen Materialkennwerten. Für Werkstoffe mit Wasserstoffkontakt wird eine Begrenzung der maximalen Härte und eine ausreichende Zähigkeit im Ausgangszustand durch Regelungen für Obertauganwendungen empfohlen. Hierzu können bei der Bestellung neuer Rohre Vorgaben zum Nachweis dieser Eigenschaften auf der Basis der API 5 CT getroffen werden. Für bereits vorhandene Rohrtouren aus Werkstoffen J 55, K 55 und N 80 gelten im Regelfall jedoch die Festlegungen der Norm API 5 CT zum Bestell- bzw. Lieferzeitpunkt. Danach ist die Prüfung von Grenzwerten für die maximale Härte bzw. die Kerbschlagzähigkeit abhängig vom spezifizierten Werkstoff mit den zu liefernden Qualitätsnachweisen (PSL 1 bis 3). Beispielsweise ist danach die Prüfung der maximalen Härte eines Werkstoffs für J 55 bzw. K 55 eher unüblich, so dass auch eine Untersetzung der Wasserstoffeignung einer spezifischen Schmelze durch die Nutzung nachgewiesener Materialkennwerte im Einzelfall Probleme bereiten kann.

#### 4. Auswirkungen auf die Eignungsbewertung

Zusammenfassend ergibt sich aus der Normung der Rohrwerkstoffe nach den Regeln der API 5 CT eine unzureichende

Spezifikation der Werkstoffe für Wasserstoffanwendungen. Die Regeln für die Auswahl von Werkstoffen bei normalen Anwendungen sind für den Sonderfall der Wasserstoffspeicherung derzeit nicht hinreichend.

Bei der Werkstoffauswahl für neu einzubauende Rohrtouren können die Vorgaben der API 5 CT durch notwendige Zusatzanforderungen, wie der Festlegung von Grenzwerten für die chemische Zusammensetzung, der notwendigen Wärmebehandlungsmaßnahmen und der Kontrolle bisher nicht nachweispflichtiger Eigenschaften durch Werkstoffprüfungen, ergänzt werden. Damit kann der Stand der Technik innerhalb der API 5 CT an den aktuellen Stand der Eignungsuntersuchung von Werkstoffen für Wasserstoff angepasst werden.

Bei der Eignungsüberprüfung und Bewertung der Wasserstoffverträglichkeit von Altinstallationen ist eine genaue Analyse der eingebauten Rohrgüten und deren Lieferbedingungen notwendig. Abweichungen der konkret zu prüfenden Rohre mit Herstellungszertifikaten von den Bewertungsgrundlagen für die entsprechende Werkstoffgüte, die sich aus Eignungsuntersuchungen bestimmter Schmelzen für die Wasserstoffverträglichkeit ergeben haben, können unter bestimmten Voraussetzungen unzureichend sein. D. h., eine pauschale Eignung oder Nichteignung einer Stahlgüte kann auf Grund der Regelungen für die Werkstoffe innerhalb der API 5 CT aus einzelnen Untersuchungen einer bestimmten Schmelze nicht abgeleitet werden.

Zusätzlich kann auch der Spannungszustand für Eignungsbetrachtungen eingebauter Rohrtouren bei der untertägigen Wasserstoffspeicherung ein relevanter Faktor sein. Neben dem aus Innendruckänderungen resultierenden Spannungswechsel tritt auch eine Axialbeanspruchung von Rohrtouren in Bohrungen auf. Weitere Spannungen sind bei abgelenkten Bohrungen durch Biegekräfte zu erwarten. Alle äußeren Kräfte können lokal zu einer Akkumulation des Wasserstoffs in Bereichen von Spannungskonzentrationen im Gefüge und damit zu einem erhöhten Risiko der Werkstoffschädigung führen. Dieser Umstand ist bei der Verifizierung von Prüfungen an Werkstoffen zur Eignungseinschätzung zu berücksichtigen.

#### Literatur

- [1] American Petroleum Institute. (10<sup>th</sup> Edition). API Spezifikation 5CT: Casing and Tubing. Washington D. C.: 2018
- [2] EIGA-Richtlinie: IGC Doc 121/14 Hydrogen Pipeline Systems. European Industrial Gases Association, Brüssel: 2014

#### Autor



Dr. **Thomas Faber**  
 Untergrundspeicher- und Geotechnologie-  
 Systeme GmbH |  
 Mittenwalde |  
 Tel.: +49 33764 82 168 |  
 faber@ugsnet.de