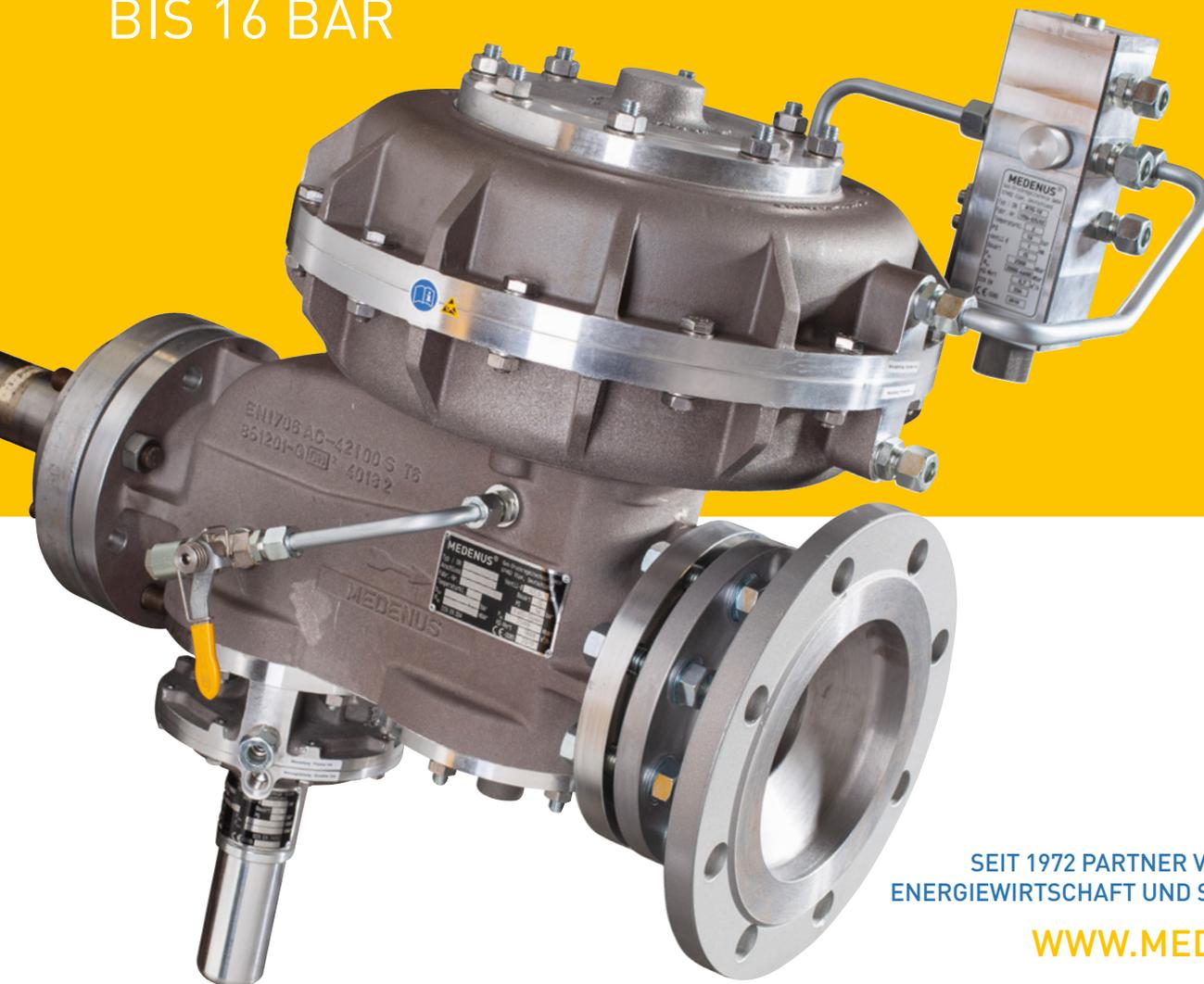


gwf Gas + Energie

GASDRUCKREGELUNG FÜR WASSERSTOFF

BIS 16 BAR



SEIT 1972 PARTNER VON INDUSTRIE,
ENERGIEWIRTSCHAFT UND STADTWERKEN.

WWW.MEDENUS.DE

Gasdruckregelung für Wasserstoff bis 16 bar mit Aluminiumwerkstoffen

Aufgrund der immer aktueller werdenden Thematik rund um die Gasdruckregelung von Wasserstoff und widersprüchlicher Aussagen rund um die Verwendung von Aluminiumlegierungen bei diesen Anwendungen bis 16 bar hat die Medenus Gas-Druckregeltechnik GmbH die RWTH Aachen beauftragt, eine umfassende Untersuchung und Literaturrecherche diesbezüglich durchzuführen. Untersucht werden sollten speziell die bei der Medenus Gas-Druckregeltechnik GmbH verwendeten Aluminiumlegierungen mit dem Ziel, die offenen Fragen wissenschaftlich zu belegen und zu beantworten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben gezeigt, dass die bei Medenus verwendeten Legierungen uneingeschränkt für trockenen Wasserstoff bis 16 bar Eingangsdruck verwendet werden können und eine gute Alternative zu konventionellen Stahlguss-, Gusseisen- und Kupferwerkstoffen darstellt. Zusätzliche Vorteile werden dabei durch das deutlich geringere Gewicht, die dadurch bessere Handhabbarkeit und die höhere Korrosionsklasse (C5-I) bereits ohne Lackierung erzielt. Diese Untersuchung fand speziell auf die von Medenus verwendeten Legierungen statt und hat keine Aussagekraft über andere Aluminiumwerkstoffe.

Die spezielle, im Bericht erwähnte T6 Wärmebehandlung der Legierung ist bei den Medenus-Geräten in Verwendung und wird von einer der modernsten Aluminiumgießereien Europas, der Firma Ohm und Häner in Olpe, gefertigt. Die Eigentümer von der Gießerei sind auch gleichzeitig die Inhaber der Firma Medenus wodurch sich weitere, positive Synergien ergeben.

Die untersuchten Legierungen werden sowohl bei den federbelasteten (R und RS-Serien) und pilotgesteuerten Gasdruckreglern (RSP-Serie, **Bild 1** und **2**), bei den Zellengasfiltern (DF-Serie **Bild 3**) und bei den Sicherheitsabblaseventilen

(SL-Serie) in allen Nennweiten bis DN200 bei Medenus eingesetzt.

Die spezielle Druck- und Dichtheitsprüfung für Wasserstoffanwendungen wird mit Helium als Prüfmedium durchgeführt.

Ausarbeitung der RWTH Aachen (aufgrund des Umfangs der Ausarbeitung auf die relevantesten Abschnitte gekürzt)

Fragestellung

Die hypoeutektische AlSi7Mg0,3 Aluminium-Gusslegierung (EN-AC 42100) findet breite Anwendung in der Automobilindustrie oder Luft- und Raumfahrttechnik und wird auch für sicherheitsrelevante Strukturbauteile eingesetzt. Dieses Anwendungsspektrum begründet sich in den günstigen Eigenschaften des Werkstoffs, wie z. B. geringe Dichte, gute Vergießbarkeit, gute mechanische Eigenschaften im wärmebehandelten Zustand und allgemein gute Korrosionsbeständigkeit.

Als Werkstoff für Gasdruckregelarmaturen für Wasserstoff werden bisher vor allem Stahlguss-, Gusseisen- und Messingwerkstoffe verwendet. Aufgrund der Eigenschaften von AlSi7Mg0,3 soll nun jedoch anhand der Literatur der letzten 20 Jahre die Eignung des Werkstoffs für einen solchen Anwendungsfall mit besonderem Fokus auf die Gefahr durch Wasserstoffversprödung beleuchtet werden.

Ausgangslage und Literaturrecherche

Allgemein bekannt ist die hohe Wasserstofflöslichkeit in flüssigem Aluminium, welche aufgrund der gleichzeitig geringen Löslichkeit im Feststoff zu Gasblasenbildung bei der Erstarrung führen kann. Die resultierende Porosität im Werkstoff kann eine dramatische Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge haben, lässt sich aber durch eine Ent-

gasungsbehandlung weitgehend vermeiden. Die Reaktion von gasförmigem Wasserstoff mit dem erstarrten Gusswerkstoff wurde in der Literatur bisher jedoch nicht untersucht.

Für Aluminium-Knetlegierungen ist die Reaktion mit Wasserstoff im festen Zustand deutlich besser erforscht und umfasst die Phänomene der Spannungsrisskorrosion, bei der unter mechanischer Last und unter Einfluss eines korrosiven Mediums eine gleichzeitige anodische Auflösungsreaktion und kathodische Wasserstoffversprödung stattfinden kann, und des „Environmentally Assisted Cracking“ (EAC), das eine reine Wasserstoffversprödung an feuchter Luft ohne Auflösung des Werkstoffs beschreibt. Auch der Effekt von trockenem Wasserstoffgas auf die mechanischen Eigenschaften von Aluminium und seinen Legierungen wurde bereits von mehreren Gruppen untersucht und bisher als vernachlässigbar eingestuft. Als Grund wird die schützende Wirkung der dünnen Oxidschicht auf Aluminium vermutet, an der die energetisch ungünstige Spaltung und Anlagerung von Wasserstoffmolekülen gehemmt ist.

Die Degradation der mechanischen Eigenschaften von Aluminiumwerkstoffen aufgrund von Wasserstoff wird meist der Anlagerung des Wasserstoffs an „Fallen“ wie Korngrenzen, Ausscheidungen, Versetzungen und Leerstellen zugeschrieben, welche zu einer lokalen Verringerung der Duktilität führt. Bekannte Mechanismen sind „hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP), hydrogen-enhanced decohesion (HEDE) und absorption-induced dislocation emission (AIDE). Besonders die Zweitphasen $MgZn_2$, Mg_2Si , Al-Fe-Si und Al_7Cu_2Fe wurden als Wasserstofffallen identifiziert. Die Wasserstoffversprödungsanfälligkeit kann somit unter anderem mit der vorliegenden Mikrostruktur korreliert werden.

Für die Al-Zn-Mg(-Cu) Knetlegierungen der 7xxx Serie wurde bereits eine



Bild 1: Lager der Aluminiumgehäuse (oben)



Bild 2: Pilotgesteuerter Gasdruckregler RSP254 mit Aufweitung (rechts)

Anfälligkeit sowohl für Spannungsrisskorrosion, als auch für EAC beobachtet. Während die Dominanz der Wasserstoffversprödung bei der Spannungsrisskorrosion noch nicht eindeutig geklärt wurde, konnte bei der Untersuchung von EAC eine eindeutige Korrelation zwischen der Rissfortschrittsgeschwindigkeit und der relativen Feuchte, welche den Wasserstoffeintrag bestimmt, ermittelt werden. In trockener Wasserstoffgasatmosphäre wurde jedoch keine Versprödung von 7xxx Legierungen beobachtet. In der Mikrostruktur von 7xxx Legierungen liegen neben den feinverteilten festigkeitssteigernden $MgZn_2$ -Phasen auch Cu-reiche Phasen wie Al_2Cu_7Fe und je nach Zusammensetzung auch Mg_2Si und Al-Fe-Si vor.

Die Al-Mg-Si(-Cu) Legierungen der 6xxx Serie sind bekannt dafür unempfindlich für Spannungsrisskorrosion zu sein und auch über EAC von 6xxx Legierungen ist in der Literatur nichts bekannt. Trotz eines fehlenden Beweises für die Wasserstoffversprödungsanfälligkeit von 6xxx Legierungen, wird die Möglichkeit von einigen Gruppen weiter diskutiert. Bei der Untersuchung von 6061-T6 in trockenem Wasserstoffgas wurde jedoch kein negativer Effekt auf die mechanischen Eigenschaften beobachtet, weswegen der Werkstoff heute unter anderem als Auskleidung für Hochdruck-Wasserstofftanks verwendet wird. Die Mikrostruktur von 6xxx Legierungen zeichnet sich vor allem durch Mg_2Si Pha-

sen aus neben denen typischerweise auch noch Al-Fe-Si-Phasen vorliegen. Sie ist allerdings frei von den zinkhaltigen Phasen der 7xxx Legierungen und bietet somit tendenziell weniger Wasserstofffallen. Beim Vergleich von 6061-T6 und 7075-T6 wurde auch eine niedrigere Verteilungsdichte von Ausscheidungen in der 6xxx Legierung beobachtet, was zusätzlich eine geringere Menge an angelaagertem Wasserstoff im Werkstoff bewirkt.

Die Wasserstoffanfälligkeit von $AlSi_7Mg_{0,3}$ wurde in der Literatur der letzten 20 Jahre nicht untersucht. Auch Korrosionsuntersuchungen fokussierten sich in der Vergangenheit vor allem auf Knetlegierungen, da in Gusswerkstoffen typischerweise viele und komplexe intermetallische Phasen vorliegen, deren elektrochemische Eigenschaften weitgehend unbekannt sind. Dennoch zeigen einige Arbeiten eine allgemein geringe Korrosionsrate von $AlSi_7Mg_{0,3}$ in künstlichem Meerwasser und eine Anfälligkeit für interkristalline Korrosion im Gusszustand, welche sich jedoch gut durch hohe Abkühlraten minimieren lässt. Die Mikrostruktur des Werkstoffs ist in der Literatur jedoch ausführlich beschrieben.

Das Gussgefüge der untereutektischen $AlSi_7Mg_{0,3}$ -Legierung weist Dendriten aus α -Aluminium auf, in deren Zwischenräumen sich ein Al-Si-Eutektikum ausbildet.

Auch Al-Fe-Si-Phasen treten auf, wobei sich bei höheren Abkühlraten bevorzugt

die α -Al-Fe-Si-Phase ausbildet und bei niedrigeren Abkühlraten die β - Al_3FeSi -Phase. Durch ein Lösungsglühen kann der Anteil von in der Matrix gelöstem Mg und somit die Festigkeit deutlich erhöht werden. Die höhere Festigkeit führt auch zu verbesserten Ermüdungseigenschaften, welche durch eine Rissablenkung an den faserigen Si-Partikeln im Eutektikum weiter unterstützt wird.

Für eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird der Werkstoff oft in den T6 Zustand überführt, welcher durch eine Alterungsbehandlung eingestellt wird. Hierdurch verändert sich die Mikrostruktur von einer dendritischen zu einer homogenen Al-Matrix, in der fein verteilte Mg_2Si Phasen einen Anstieg der Festigkeit bewirken. Die Si-Partikel hingegen vergrößern während der Wärmebehandlung und nehmen eine globulitische Form an, welche sich positiv auf die Duktilität des Werkstoffs auswirkt. Auch der Qualitätsindex, welcher sowohl Festigkeit als auch Duktilität von Gusswerkstoffen in einer Größe zusammenfasst, fällt für den T6 Zustand um bis zu 90 MPa höher aus, als für den Gusszustand. Bei dynamischer Belastung wurde zusätzlich gezeigt, dass $AlSi_7Mg_{0,3}$ im T6 Zustand nicht-proportionalen Normal- und Scherspannungen besser standhält als duktile Stähle.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung von $AlSi_7Mg_{0,3}$ und der Mikrostruktur im T6 Zustand, mit den ge-



Bild 3: Zellengasfilter mit Differenzdruckmesser

meinsam auftretenden Phasen Mg_2Si und $AlFeSi$ in einer homogenen $\alpha-Al$ -Matrix, lässt sich dieser Werkstoff eher mit den $Al-Mg-Si-(Cu)$ Knetlegierungen der 6xxx Serie vergleichen, als mit den $Al-Zn-Mg-(Cu)$ Knetlegierungen der 7xxx Serie. Durch die fehlenden zinkhaltigen Phasen ist zu vermuten, dass bei ei-

ner vergleichbaren Ausscheidungsichte in $AlSi7Mg0,3-T6$ und 6xxx Legierungen weniger Wasserstofffallen und somit vermutlich weniger gebundener Wasserstoff vorliegt, als bei 7xxx-Legierungen. Außerdem ist die Versetzungsdichte im Vergleich zum Knetwerkstoff aufgrund der fehlenden Umformung reduziert, wodurch nochmals weniger Wasserstofffallen im Gusswerkstoff vorliegen. Die Rolle der primären Si-Phasen bei der Wasserstoffversprödung von Aluminiumwerkstoffen ist in der Literatur der letzten 20 Jahre nicht untersucht worden. Ihre globulitische Form im T6 Zustand verringert allerdings lokale Spannungskonzentrationen aufgrund von geometrischer Kerbwirkung, was ein Versagen des Werkstoffs an diesen Phasen unwahrscheinlich macht.

Zusammenfassung und Prognose

Die Gusslegierung $AlSi7Mg0,3 ST6$ besitzt eine potenziell niedrigere Anzahl an Wasserstofffallen in der Mikrostruktur im Vergleich zu für EAC und Spannungsrisikokorrosion anfälligen 7xxxer Legierungen. Die 6xxx Legierungen hingegen sind im Einsatz als Auskleidung für Hochdruckwasserstofftanks bewährt. Aufgrund der

mikrostrukturellen und chemischen Nähe der genannten Alu-Gusslegierung zu den 6xxxer Knetlegierungen ist aufgrund der hier erfolgten umfangreichen Literaturrecherche davon auszugehen, dass die $AlSi7Mg0,3 ST6$ sich ähnlich resistent verhält und in trockener Wasserstoffatmosphäre beständig ist. Zudem sind keine Nachteile zum Stahl- und Sphäroguss belegbar.

Die Kombination von günstigen mechanischen, Bearbeitungs- und Korrosionseigenschaften der $AlSi7Mg0,3-S/K-T6$ Legierung macht diesen Werkstoff somit zu einer guten Alternative zu den konventionellen Stahl- Gusseisen- und auch Kupferwerkstoffen in Gasdruckregelarmaturen für trockenes Wasserstoffgas, die bis zu 16 bar Druck Verwendung finden.

Autorin der Ausarbeitung der RWTH Aachen:

Univ. Prof. Dr.-Ing. Daniela Zander

Kontakt:

Franz Feichtner
Medenus Gas- Druckregeltechnik GmbH
Olpe
Tel.: + 49 2761 827 88 0
f.feichtner@medenus.de
www.medenus.de

MEDENUS

Gas Pressure Regulation

FÜR SIE IM EINSATZ



Leitung Vertrieb & Marketing
Franz Feichtner

Telefon: +43 (0) 7227 / 211-17
 E-Mail: f.feichtner@medenus.de



Vertrieb Innendienst
Maïke Schmidt

Telefon: +49 (0) 2761 / 82788-11
 E-Mail: m.schmidt@medenus.de



Vertrieb Innendienst
Stefanie Müller

Telefon: +49 (0) 2761 / 82788-13
 E-Mail: s.mueller@medenus.de



Vertrieb Außendienst Deutschland
Jörg Pflugner

Mobil: +49 (0) 170 635 5309
 E-Mail: j.pflugner@medenus.de



Vertrieb Innendienst
Jan Arens

Telefon: +49 (0) 2761 / 82788-20
 E-Mail: j.aren@medenus.de

MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH

Saßmicker Hammer 40 · D-57462 Olpe
 Telefon: +49 (0)2761 82788-0
 E-Mail: info@medenus.de