

Langfristig sichere Abdichtung von Wasserstoff mit SIGRAFLEX®

Die Abdichtung von Wasserstoff ist in aller Munde. Wasserstoff ist ein Energieträger der Zukunft, und immer mehr Betreiber werden mit diesem Betriebsmedium konfrontiert. Wasserstoff wird in vielen industriellen Prozessen verwendet, und es ist wahrscheinlich, dass er in Zukunft mehr und mehr als Quelle für die Erzeugung sauberer elektrischer Energie genutzt wird.

Jeder weiß, dass Wasserstoff das leichteste Element ist und an erster Position des Periodensystems der Elemente steht. Wasserstoff ist in unserer Umwelt reichlich vorhanden, und unabhängig vom Herstellungsverfahren ist Wasserstoff immer das gleiche farblose, geruchs- und geschmacksneutrale Gas, das aus zwei Wasserstoffatomen besteht, die zusammen das Wasserstoffmolekül H_2 bilden.

Für Betreiber und Anwender stellen sich damit viele Fragen: Was sind die Besonderheiten bei der Auswahl von Dichtungen? Wie kritisch ist Wasserstoff? Wie wirkt er sich auf die Leckage einer Dichtung aus? Auch Schlagworte wie "Wasserstoffversprödung" lassen aufhorchen.

Abdichten von Wasserstoff

Bei der Herstellung, dem Transport, der Lagerung und der Verwendung von Wasserstoffgas ist es für den zuverlässigen und sicheren Betrieb der Anlagen, einschließlich Rohrflanschen, Behältern, Ventilen usw., von größter Bedeutung, dass alle Einrichtungen sicher und wirksam abgedichtet sind.

Prüfung der Dichtheit

Neben der chemischen Beständigkeit und der mechanischen Langzeitstabilität der Dichtung bzw. des Dichtungsmaterials ist das Leckageverhalten entscheidend. Leckagemessungen mit reinem Wasserstoff nach EN 13555, die von der Firma AMTEC mit den 2 mm dicken Dichtungsmaterialien SIGRAFLEX UNIVERSAL PRO, SIGRAFLEX HOCHDRUCK, SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO und SIGRAFLEX MF® durchgeführt wurden, haben geringe Leckageraten ergeben, siehe Grafiken 1 bis 4. Bei Verwendung von Standardflanschen nach EN 1092-1 und Wasserstoff bei 40 bar Mediendruck mit einer typischen Dichtungsflächenpressung von 30 bis 70 MPa lagen die gemessenen Leckageraten unter dem Grenzwert $L_{0,01}$ der TA Luft 2021.

Die Grafiken 1 bis 4 zeigen neben den Mittelwerten der Doppelbestimmungen der Leckageraten auch den TA Luft-Grenzwert von $L_{0,01}$ und den für Flansche mit ebener Dichtleiste nach EN 1092-1 typischen Bereich der Montageflächenpressung.

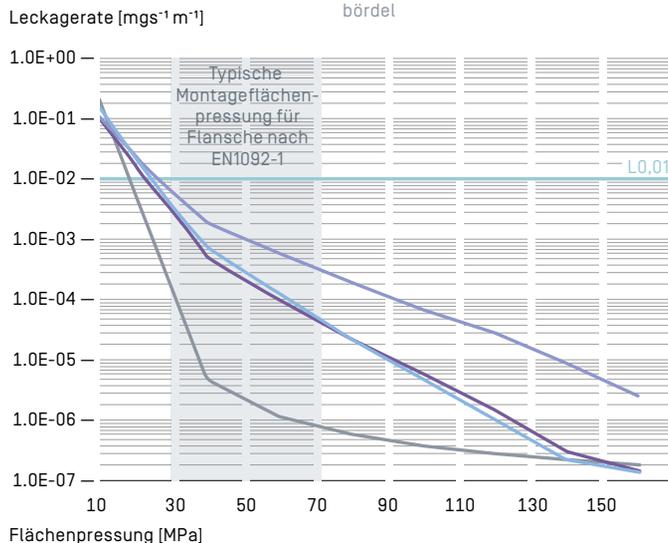
Da die niedrigste Leckagerate, die prüfstandsbedingt bestimmt werden konnte, bei $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mg}/[\text{s} \cdot \text{m}]$ lag, sind die Kurven bei der höchsten Flächenpressung von 160 MPa teilweise etwas abgeknickt.

Grafik 1 zeigt die Belastungskurven der Leckageraten nach EN 13555 aller getesteten Materialien im Vergleich.

Wasserstoff-Leckageraten aller getesteten Materialien

Grafik 1: Wasserstoff-Leckagerate bestimmt nach EN 13555 bei 40 bar Druck

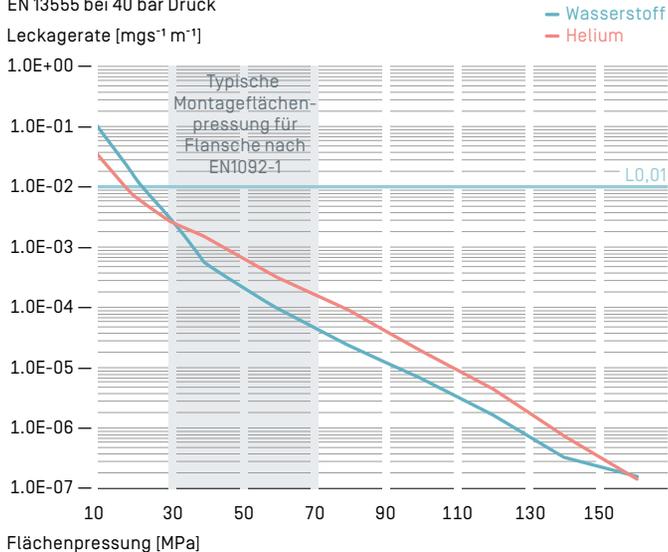
- SIGRAFLEX HOCHDRUCK V20011Z3I
- SIGRAFLEX UNIVERSAL PRO V20010C2IP
- SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO V20011Z3IP
- SIGRAFLEX MF V20011Z2MF mit Innenbördel



Je nach Material ist die Leckagerate von Wasserstoff bei einer Dichtungsflächenpressung von 10 MPa bis 20...40 MPa etwas höher als die von Helium, aber oberhalb dieser Dichtungsflächenpressung ist die Leckagerate von Wasserstoff sogar niedriger als die von Helium. Exemplarisch für SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO ist in Grafik 2 die Leckage von Helium und Wasserstoff vergleichend dargestellt.

Wasserstoff- und Helium-Leckagerate von SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO V20011Z3IP

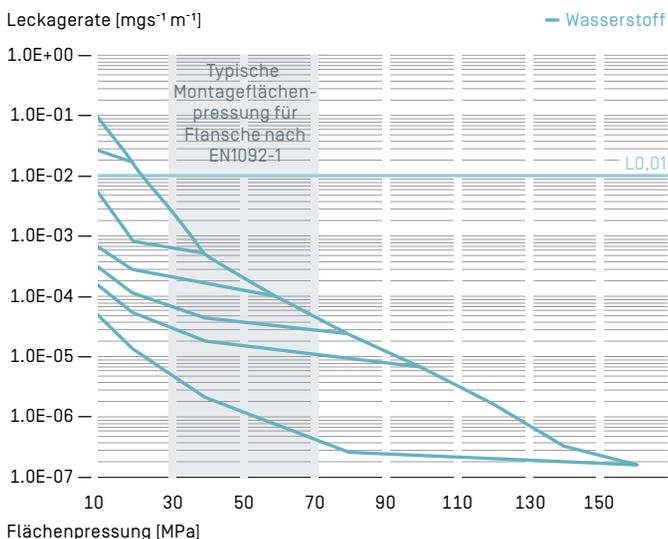
Grafik 2: Wasserstoff- und Helium-Leckagerate bestimmt nach EN 13555 bei 40 bar Druck



Am Beispiel von SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO macht Grafik 3 deutlich, dass auch die Entlastungskurven der Leckageraten nach EN 13555 den für Helium bekannten typischen Verlauf zeigen, die Leckage nimmt bei Reduzierung der Dichtungsflächenpressung auch bei Wasserstoff zunächst nur wenig zu.

Leckageraten inklusive Entlastungskurven von SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO V20011Z3IP

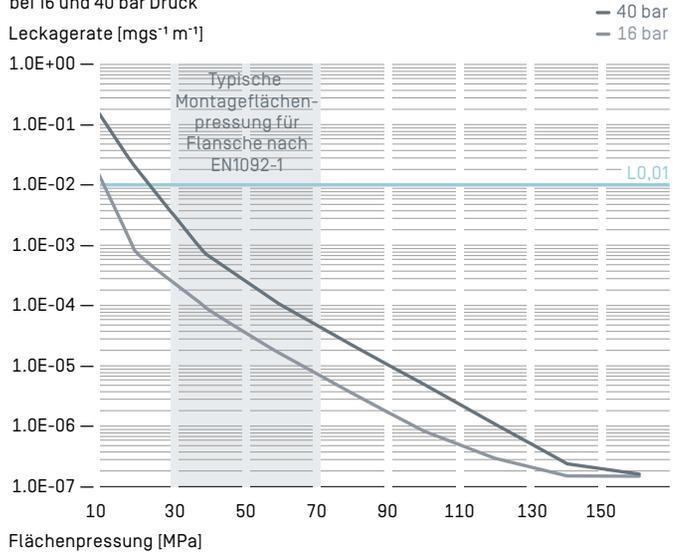
Grafik 3: Wasserstoff-Leckagerate bestimmt nach EN 13555 bei 40 bar Druck



Für SIGRAFLEX UNIVERSAL PRO wurde auch die Leckagerate bei 16 bar Mediendruck bestimmt. Grafik 4 zeigt die Leckagerate bei 16 bar und 40 bar Wasserstoff im Vergleich. Die Leckagerate bei 16 bar ist erwartungsgemäß niedriger als bei 40 bar. Der Knick der Leckagekurven bei 140 und 160 MPa wird wie oben beschrieben durch die Messgrenze von $1,5 \cdot 10^{-7}$ mg/(s·m) verursacht.

Wasserstoff-Leckagerate von SIGRAFLEX UNIVERSAL PRO bei 16 bar und 40 bar

Grafik 4: Wasserstoff-Leckagerate bestimmt nach EN 13555 bei 16 und 40 bar Druck



Berechnung der Flanschdichtheit

Eine Frage, die immer wieder gestellt wird, lautet: „Ist es notwendig, zusätzliche Flanschberechnungen durchzuführen?“ Die Antwort ist „nein“, die Standardberechnung für Flanschverbindungen nach EN 1591-1 unter Verwendung der mit Helium ermittelten Dichtungskennwerte nach EN 13555 kann auch für Wasserstoffanwendungen verwendet werden. Doch warum ist die Leckage von Wasserstoff nicht höher als die von Helium? Die Leckage hängt weitgehend von der Größe des Atoms bzw. des Moleküls des abzudichtenden Mediums ab. Helium bildet keine Moleküle, sondern liegt als ein einzelnes Atom He vor. Das Wasserstoffatom ist kleiner als das Heliumatom, existiert aber als hantelförmiges Molekül H₂ und ist daher in Achsrichtung größer.

Das bedeutet, dass für Wasserstoffanwendungen bei der Berechnung von Flanschverbindungen nach EN 1591-1, die mit Helium ermittelten EN 13555 Dichtungskennwerte für SIGRAFLEX Dichtungsmaterialien verwendet werden können. Für die meisten Materialien sind diese Dichtungskennwerte öffentlich zugänglich, z. B. unter www.esadata.org

Chemische Beständigkeit

Damit mit Edelstahl verstärkte SIGRAFLEX Graphitdichtungen für die Wasserstoffabdichtung verwendet werden können, müssen sowohl der flexible Graphit als auch der Edelstahl chemisch beständig sein. Das gilt auch für das PTFE bei SIGRAFLEX MF.

SIGRAFLEX flexibler Graphit wird seit Jahrzehnten erfolgreich zur Abdichtung von Wasserstoff eingesetzt. Er ist in einem Temperaturbereich von -269°C bis ca. 900°C chemisch beständig gegen Wasserstoff. Ab ca. 900°C ist die Bildung von Methan (CH_4) möglich, wobei der Kohlenstoff des Graphits verbraucht wird.

Die Wasserstoffversprödung von Stahl ist allgemein bekannt. Um die chemische Beständigkeit von rostfreiem Stahl, der für SIGRAFLEX Dichtungsmaterialien verwendet wird, beurteilen zu können, möchten wir daher tiefer einsteigen:

Wasserstoff kann durch Wechselwirkungen mit Metallen die Eigenschaften des Werkstoffs stark beeinträchtigen. Gelöster Wasserstoff führt vor allem in Eisen oder niedriglegiertem Stahl zu Versprödungserscheinungen. So können mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel Zähigkeit, Verformungsfähigkeit oder Wechselfestigkeit vermindert werden.

Die Absorption von Wasserstoff in Stahl kann, allein schon bedingt durch die Größe des Wasserstoffmoleküls, nur in atomarer Form erfolgen. Es gibt eine Vielzahl von Prozessen, bei denen atomarer Wasserstoff erzeugt wird. Wasserstoffatome entstehen bei elektrochemischen Korrosionsprozessen, bei Galvanisierung und während kathodischem Schutz. Ebenso bei thermischen Verfahren durch Dissoziation von wasserstoffhaltigen Molekülen (Ammoniak, Kohlenwasserstoffe), bei reinem Wasserstoff oder Medien mit Wasserstoffanteil (z. B. 10 % Wasserstoff in Erdgas), bei Erdölraffinations- oder Wärmebehandlungsverfahren und bei Gieß- und Schweißverfahren. Zusätzlich entsteht atomarer Wasserstoff bei Anwesenheit von katalytisch wirksamen Metallen wie Palladium oder Platin.

Nach dem Eindringen in das Metallgitter können die Wasserstoffatome Zwischengitterplätze besetzen, sich an Gitterstörstellen anlagern oder unter bestimmten Voraussetzungen hydridische Verbindungen ausbilden.

Daher beeinflusst die Gitterstruktur der Legierungen die Menge und die Art und Weise der Einlagerung des atomaren Wasserstoffes und damit die Verformungsmechanismen. Allgemein gilt ferritischer Stahl als anfälliger für Wasserstoffversprödung, im Vergleich mit austenitischen Stählen, z. B. CrNi-Stahl 1.4404 [316L]. Austenitischer Stahl gehört daher zu den Standardwerkstoffen in Wasserstofftechnologien.

Die verschiedenen Schädigungsvorgänge durch Wasserstoff werden allgemein unter dem Begriff Wasserstoffversprödung (engl. Hydrogen Embrittlement, HE) geführt. Ein Grund für die Versprödung ist, dass Eisen und Stähle durch Wasserstoff rissöffnende innere Spannungen selbstständig erzeugen können, ohne dass zusätzlich aufgebrauchte Spannungen erforderlich sind. Diese Art von Rissbildung wird HIC (Hydrogen-Induced Cracking) genannt und ist gekennzeichnet durch Innenrissbildung und/oder Oberflächenblasenbildung.

Werden Belastungen in Form von mechanischer Zugspannung aufgebracht, kann es zu wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion kommen (engl. Hydrogen-induced Stress Corrosion Cracking, HSCC).

Diese Tatsachen sind ausschlaggebend für das allgegenwärtige Problem der Wasserstoffversprödung in der Erdölindustrie.

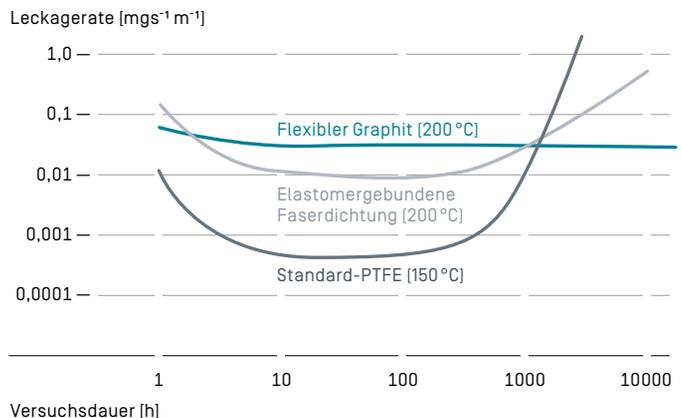
Bei SIGRAFLEX Flachdichtungen werden dünne glatte oder gespießte Folien aus dem austenitischen Edelstahl 1.4404 [316L] zur Verstärkung eingesetzt. Durch die Einbausituation als Flachdichtung im Flansch werden diese Edelstahlfolien auf Druck beansprucht, Zugspannungen sind vernachlässigbar. SIGRAFLEX Flachdichtungen sind nicht anfällig gegen Wasserstoffkorrosion, sie sind chemisch beständig.

Langzeit-Stabilität

Einige Dichtungsmaterialien, die zur Abdichtung von Wasserstoff verwendet werden, sind anfällig für Alterung oder Versprödung, was ein Problem für eine langzeitstabile Dichtheit darstellt. Es ist allgemein bekannt, dass Dichtungen, die Elastomere enthalten, mit der Zeit verspröden, insbesondere bei höheren Temperaturen, und dass das Kriechen von PTFE zu einem Verlust der Dichtungsspannung führt. Beide Probleme führen mit der Zeit zu einer erheblichen Zunahme der Leckage, siehe Grafik 5.

Über 10000 Stunden und darüber hinaus stabile Leckagerate

Grafik 5: Veränderung der Leckagerate verschiedener Dichtungswerkstoffe im Langzeitversuch gemessen nach DIN 28090-1 und DIN 28090-2 in einem Flansch DN 40 PN 40



Wegen Warmflusses wurde die Prüftemperatur für PTFE auf 150°C festgelegt.

Die Betriebssicherheit sollte an erster Stelle stehen, nicht nur kurzfristig. Flexibler Graphit steht für eine sichere, zuverlässige und langfristige Abdichtung, er altert und versprödet nicht im Kontakt mit Wasserstoff. SIGRAFLEX flexible Graphitdichtungen sind die optimale Wahl.

Anwendungsbereich

Für Wasserstoff unter hohem Druck, z. B. 325 bar, werden metallische Dichtungen verwendet. Für niedrigere Drücke von typischerweise bis zu 100 bar sind hochwertige, gut dichtende SIGRAFLEX Graphitdichtungen und Dichtungsmaterialien für einen Temperaturbereich von -269 °C bis typischerweise ca. 450 °C oder 800 °C geeignet, je nachdem ob Luft (Sauerstoff) vorhanden ist oder nicht. Unsere technische Information zur Temperaturbeständigkeit von SIGRAFLEX finden Sie unter www.sigraflex.de/downloads. Wir empfehlen insbesondere zu berücksichtigen, dass es bei hohen Temperaturen zu Einschränkungen der Lebensdauer kommen kann.



Zusätzliche Informationen zu unseren SIGRAFLEX Dichtungsmaterialien finden Sie in unserem „Download Center“ auf unserer Homepage.

www.sigraflex.de/downloads



Graphite Solutions | SGL CARBON GmbH | SGL TECHNIC LLC
Sales Europa/Naher Osten/Afrika | sigraflex-europe@sglcarbon.com
Sales Amerika | sigraflex-americas@sglcarbon.com
Sales Asien/Pazifik | sigraflex-asia@sglcarbon.com
www.sigraflex.de | www.sglcarbon.com

Schlussfolgerung

SIGRAFLEX Dichtungsmaterialien tragen in zahlreichen industriellen Anwendungen dazu bei, die Emission von Wasserstoff zu reduzieren – und das nicht nur kurzfristig, sondern über viele Jahre hinweg. Gleiches gilt für gepresste Packungsringe aus flexibler SIGRAFLEX Graphitfolie, welche z. B. zur Abdichtung von Armaturen verwendet werden.

SIGRAFLEX Dichtungen werden seit vielen Jahren erfolgreich zur Abdichtung von Wasserstoff eingesetzt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Wasserstoff, ähnlich wie andere Energieträger wie Erdöl oder Erdgas, hochentzündlich ist. Eine zuverlässige und sichere Wasserstoffabdichtung ist daher ein wichtiger Sicherheitsfaktor und erfordert Dichtungen mit langzeitstabilen Dichtungseigenschaften bei optimaler Dichtheit.

Wir empfehlen daher den Einsatz von SIGRAFLEX HOCHDRUCK PRO, SIGRAFLEX UNIVERSAL PRO oder SIGRAFLEX MF.

Literaturquellen für die Beurteilung der Beständigkeit von Edelstahl:

- G. Heinke und G.H. Wagner, Mat.-wiss., u. Werkstofftech. 27, 259 – 266 (1996) VCH Verlagsgesellschaft mbH
- E. WENDLER-KALSCH. Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe. In: D. KURON (Hrsg.): Wasserstoff und Korrosion. Bonn: Irene Kuron 2000, S. 7 – 52
- C.A. ZAPFFE, C.E. SIMS. Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel. In: Trans. AIME 145 (1941), S. 225 – 271
- E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, Wiley-VCH, Berlin, 2001

TIS SIGRAFLEX Hydrogen_DE.00

06 2022/0 E Printed in Germany

®eingetragene Marken der SGL Carbon SE

Die Angaben in dieser Druckschrift entsprechen dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und sollen über unsere Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten informieren. Sie haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften für einen konkreten Einsatzzweck zuzusichern. Etwaige bestehende gewerbliche Schutzrechte sind zu berücksichtigen. Eine einwandfreie Qualität gewährleisten wir im Rahmen unserer „Allgemeinen Verkaufsbedingungen“.