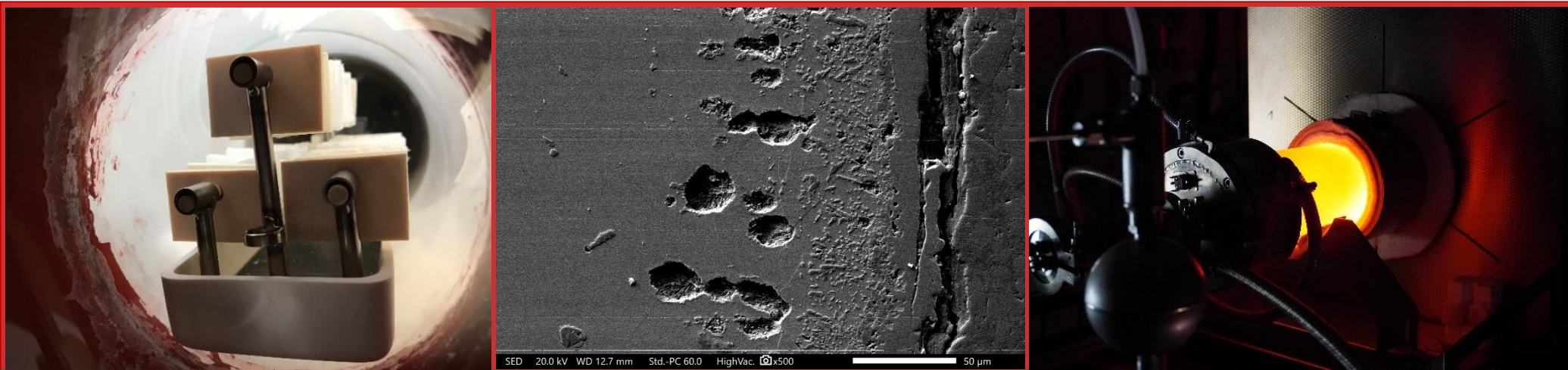


# EINFLUSS VON TEMPERATUR UND ATMOSPHÄRENZUSAMMENSETZUNG AUF DIE BESTÄNDIGKEIT VON FEUERFESTMATERIALIEN IN H<sub>2</sub>-VERBRENNUNGSMATMOSPHÄREN



Ergebnisse des Teilprojekts 3 in der AiF-Leittechnologie der Energiewende TTgoesH2



C. Fritsche, Prof. H. Krause

Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen

5. Freiburger Feuerfest-Symposium 2024



GAS- UND  
WÄRMETECHNISCHE  
ANLAGEN



IWT  
Leibniz-Institut für  
Werkstofforientierte  
Technologien



Institut für  
Industriefenbau  
und Wärmetechnik

## Integration von Wasserstoff als klimaneutraler Energieträger in die industrielle und gewerbliche Thermoprozesstechnik – TTgoesH2

### TP1:

ULoBurn  
Ultra Low Emission Burners

Entwicklung von ultra-emissionsarmen Verbrennungssystemen für Wasserstoff

### TP2:

GreCoCon  
Green Combustion Control

Industrielle Verbrennungsregelung für hohe volatile H<sub>2</sub>-Anteile auf Basis von Flammensignalen

### TP3:

ResInMa  
Resistant, Innovative Materials

Innovative Werkstoffe für den Einsatz in Wasserstoff und dessen Verbrennungsprodukten

Teilprojekt 3  
(TP3)

ResInMa

(Resistant,  
Innovative  
Materials)



TUBAF  
RWTH  
LIWT

## Motivation:

- Grüner Wasserstoff zur Prozesswärmeerzeugung
- Steigerung der adiabate Flammentemperatur und Zusammensetzung der Prozessatmosphäre verändert sich.
- Die veränderte Abgaszusammensetzung (Wasserstoff im Brennstoff, erhöhte Feuchte im Abgas) in Verbindung mit hohen Temperaturen führt zu veränderten Belastungsfällen in der Thermoprozessanlage, welche die Materialien schädigen können.

## Lösungsansatz:

- Untersuchung konventionell eingesetzter Hochtemperaturwerkstoffe hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in Prozessatmosphären der Wasserstoffverbrennung
- Auslagerungsversuche, anschließende Werkstoffanalytik
- Schwerpunkt: Brenner und Wärmeübertrager, Transport- und Chargiersysteme sowie Feuerfestmaterialien mit hoher Beständigkeit gegen Feuchte bei höchsten Temperaturen und kondensierendem Wasser



**Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen (GWA), TU Bergakademie Freiberg**

Gustav-Zeuner-Str. 7, 09599 Freiberg

Projektleiter: Dipl.-Ing. Chris Fritsche



**Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien**

Badgasteiner Str. 3, 28359 Bremen

Projektleiter: Prof. Dr. Udo Fritsching, Dr. Matthias Steinbacher



**Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik (IOB), RWTH Aachen University**

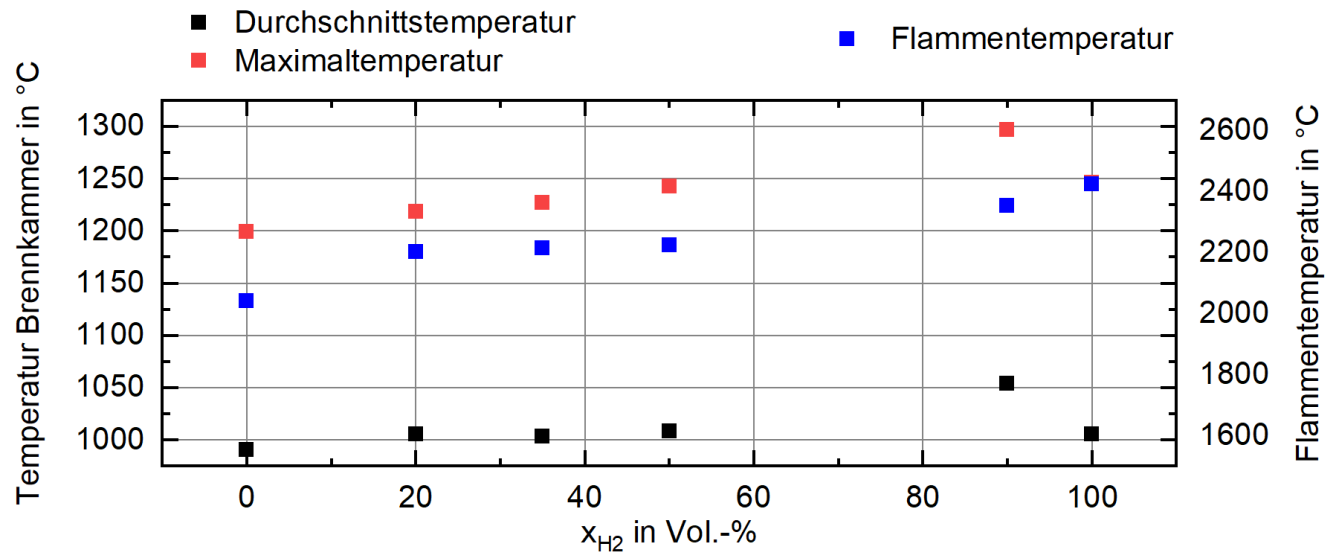
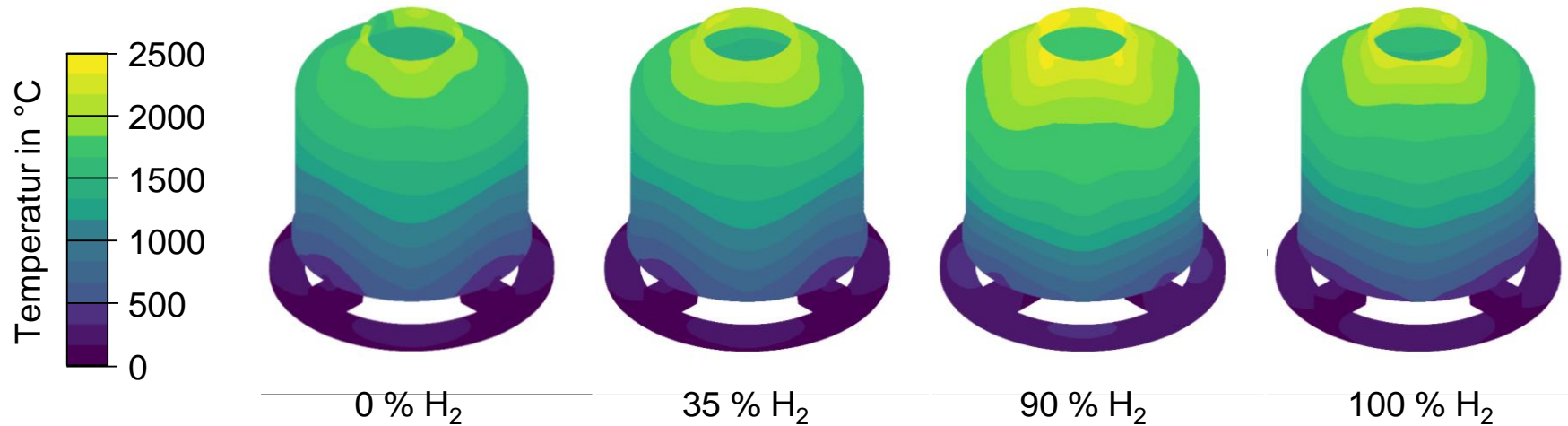
Kopernikusstr. 10, 52074 Aachen

Projektleiter: Dr.-Ing. Nico Schmitz

- Auslagerungstemperaturen:  
1000, 1250, 1500°C
- Auslagerungsdauer:  
600 h (3x200h)
- Atmosphären:
  - Reine Methanverbrennungs-  
atmosphäre als Referenz  
(Case: a)
  - 50%/50% Wasserstoff/Methan-  
Verbrennungsatmosphäre  
(Case: b)
  - 100% Wasserstoff-  
Verbrennungsatmosphäre  
(Case: c)

Werkstoff		1000 °C	1250 °C	1500 °C
<b>Austenitische hitzebeständige Stähle</b>				
1.4828	X15CrNiSi20-12	a, b, c		
1.4841	X15CrNiSi25-21	a, b, c		
1.4835	X9CrNiSiNCe21-11-2	a, b, c		
1.4876	X10NiCrAlTi32-21	a, b, c		
<b>Ferritische hitzebeständige Stähle</b>				
1.4742	X10CrAlSi18	a, b, c		
1.4762	X10CrAlSi25	a, b, c		
Kanthal APM	FeCrAl	a, b, c	a, b, c	
Kanthal APMT	FeCrAlMo	a, b, c	a, b, c	
<b>Ni-Basis Legierungen</b>				
2.4851	NiCr23Fe15	a, b, c		
2.4633	NiCr25FeAlY	a, b, c		
<b>Keramiken</b>				
SiSiC (CarSIK-G/SiSiC)		a, b, c	a, b, c	
SiSiC (IntrinSiC/SiSiC)		a, b, c	a, b, c	
Aluminium-Zirkon-Silikat (AZS)		a, b, c	a, b, c	a, b
Aluminiumoxid (Jargal/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		a, b, c	a, b, c	a, b
Silica (SiO <sub>2</sub> )		a, b, c	a, b, c	a, b

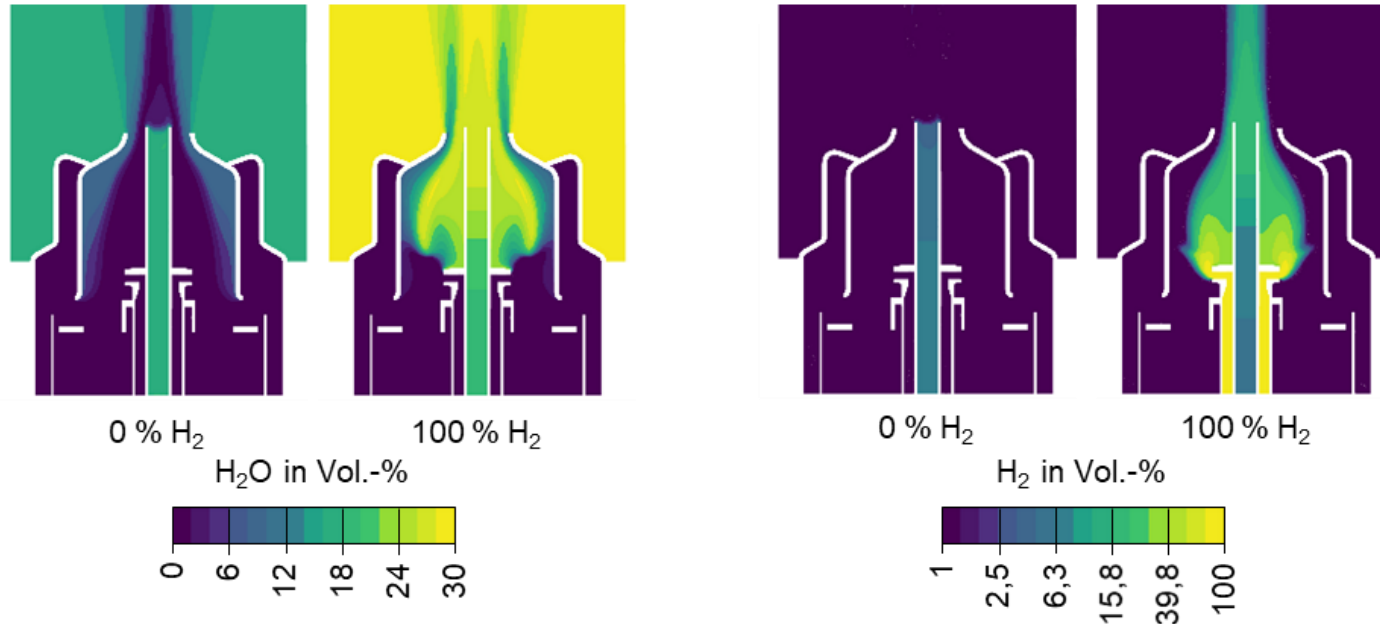
### Temperaturverteilung in der Umgebung eines Brennermundes



# ResInMa - Resistant, Innovative Materials

## Verbrennungsatmosphären als Randbedingungen

Gaszusammensetzung an der Innenseite eines Brennermundes



Simulierte Atmosphären der Wasserstoffverbrennungsszenarien, Anteile in vol.-%, Lambda 1,1

Szenario	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
0 % H <sub>2</sub>	17,1	1,8	8,4	0,2	71,9	0,1
50 % H <sub>2</sub>	20,1	1,8	6,6	0,07	70,7	0,12
100 % H <sub>2</sub>	30,8	1,8	0	0	66,1	0,46



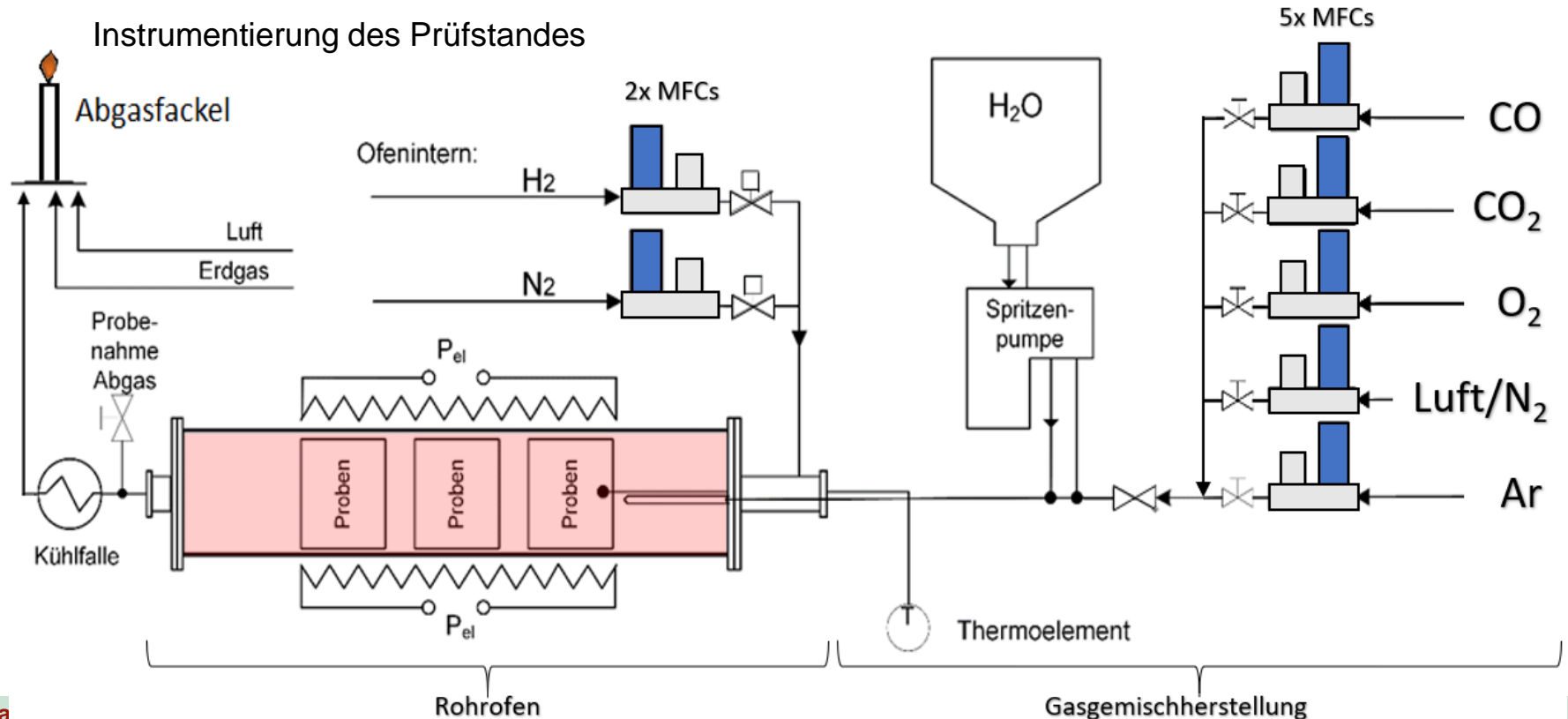
Auslagerungsversuche im Rohrfen bei 1000, 1250, 1500 °C für 200, 400, 600 h

- Screening von 23 Werkstoffen in Auslagerungsversuchen
- Hier vorgestellt:
  - 2 SiSiC
  - Jargal
  - Silica
  - Ergebnisse für zwei ausgewählte ferritische hitzebeständige Stähle
  - 2 Nickelbasiswerkstoffe
- Gravimetrische Messungen, Lichtmikroskopie, Raman-Mikroskopie, REM/EDX

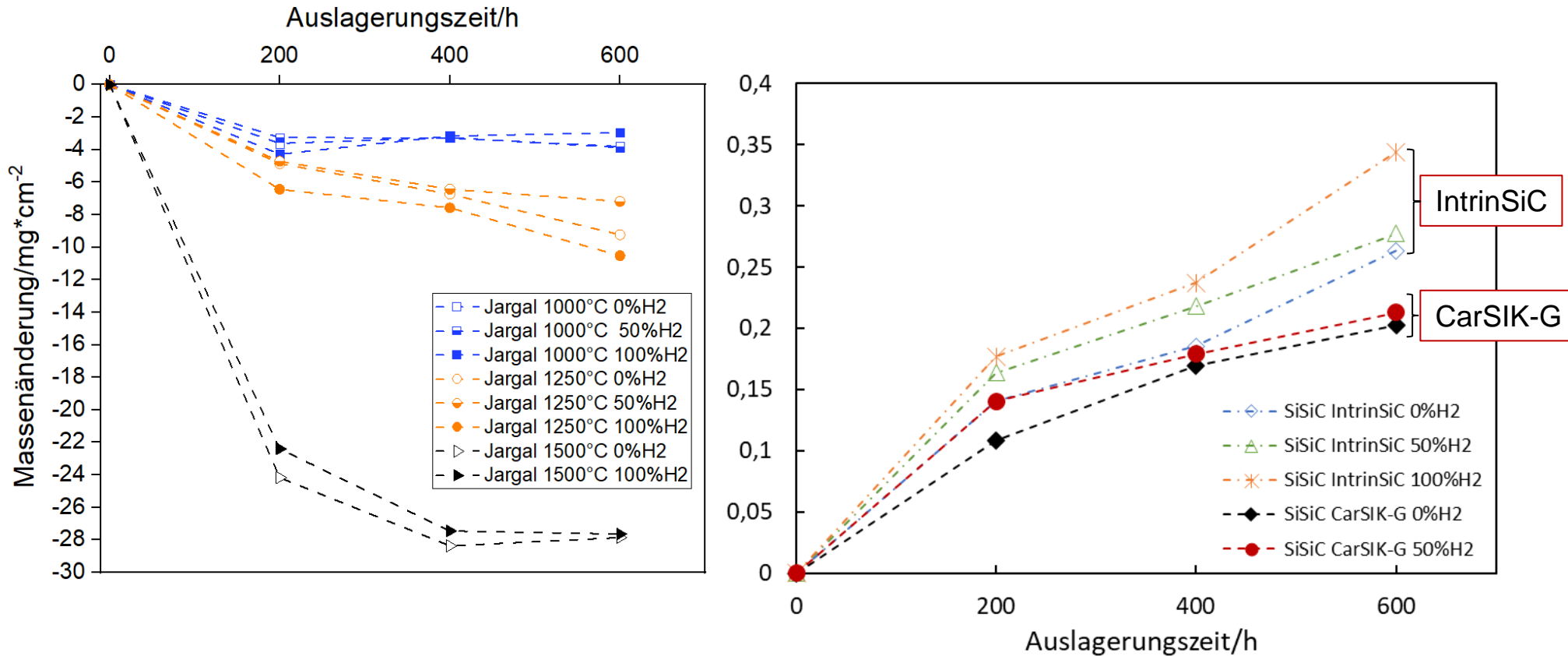




- Rohrofenprüfstand für Auslagerungsversuche über 600 h
- Temperatur: 1000, 1250, 1500 °C
- Dosierbare Atmosphäre: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Spülgas Ar
- Prozesskette: Auslagerungsversuche → Gravimetrische Untersuchung der Werkstoffproben nach 200/400/600 h → Mikrostrukturanalytik, REM/EDX zur Identifikation von Korrosionsproz.



Massenänderungen der ausgelagerten keramischen Proben von Jargal und SiSiC bei 0% H<sub>2</sub>-, 50% H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsumgebung bei 1000, 1250 und 1500 °C



- SiSiC-Keramiken zeigen Massenzunahme mit Einfluss der Atmosphäre, größte Massenzunahme wird bei 100% H<sub>2</sub>-Szenario erreicht

LIMI-Aufnahmen SiSiC (IntrinSiC) im Ausgangszustand, nach 600 h Auslagerungszeit bei 0% H<sub>2</sub>-, 50% H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsatmosphäre bei 1000 und 1250 °C

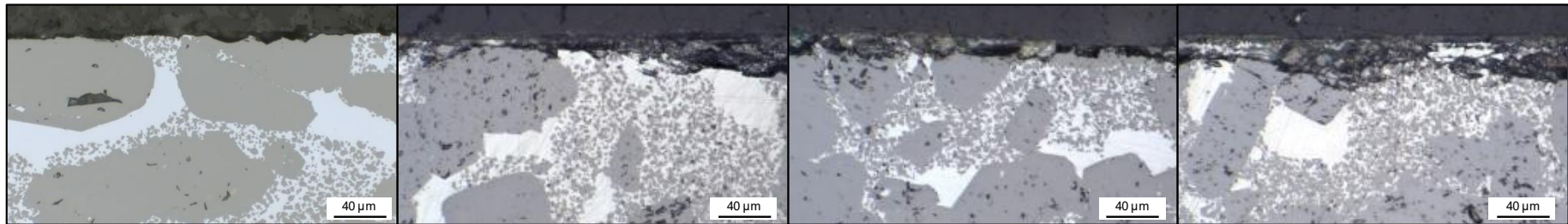
Ausgangszustand

H0

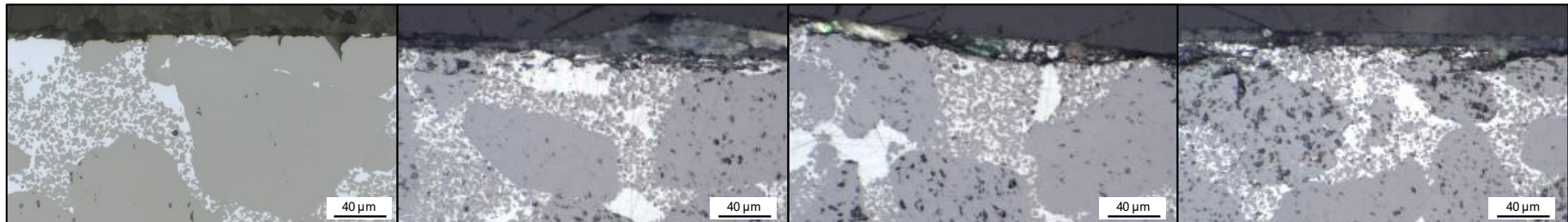
H50

H100

1000 °C

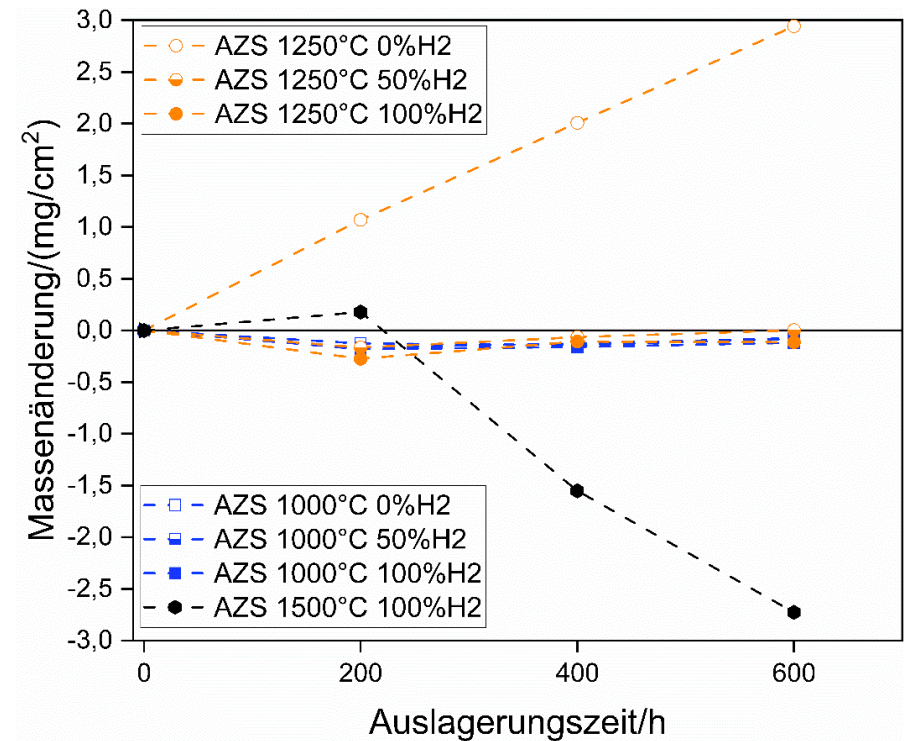
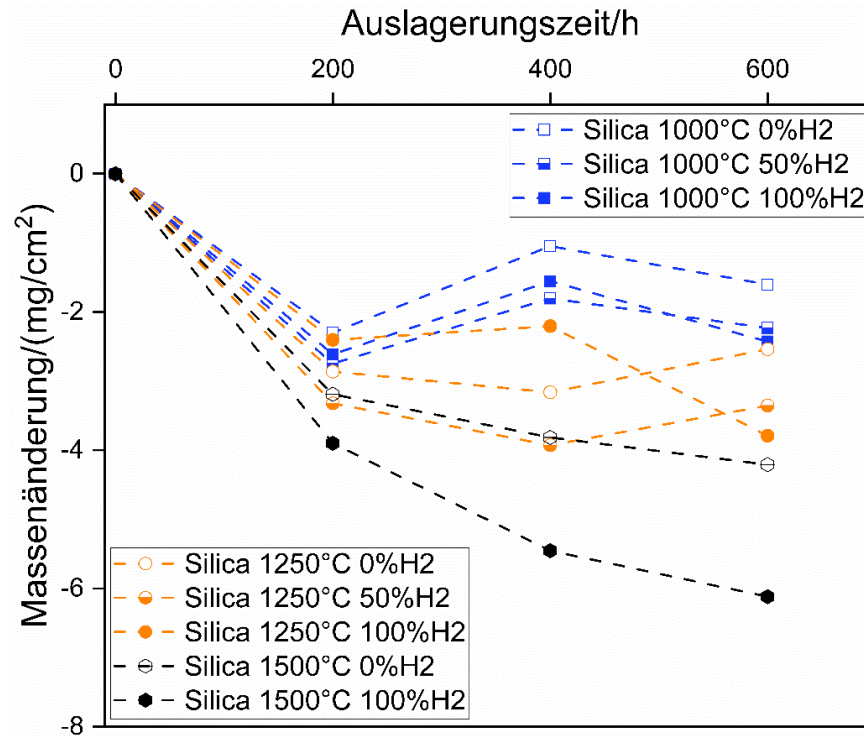


1250 °C



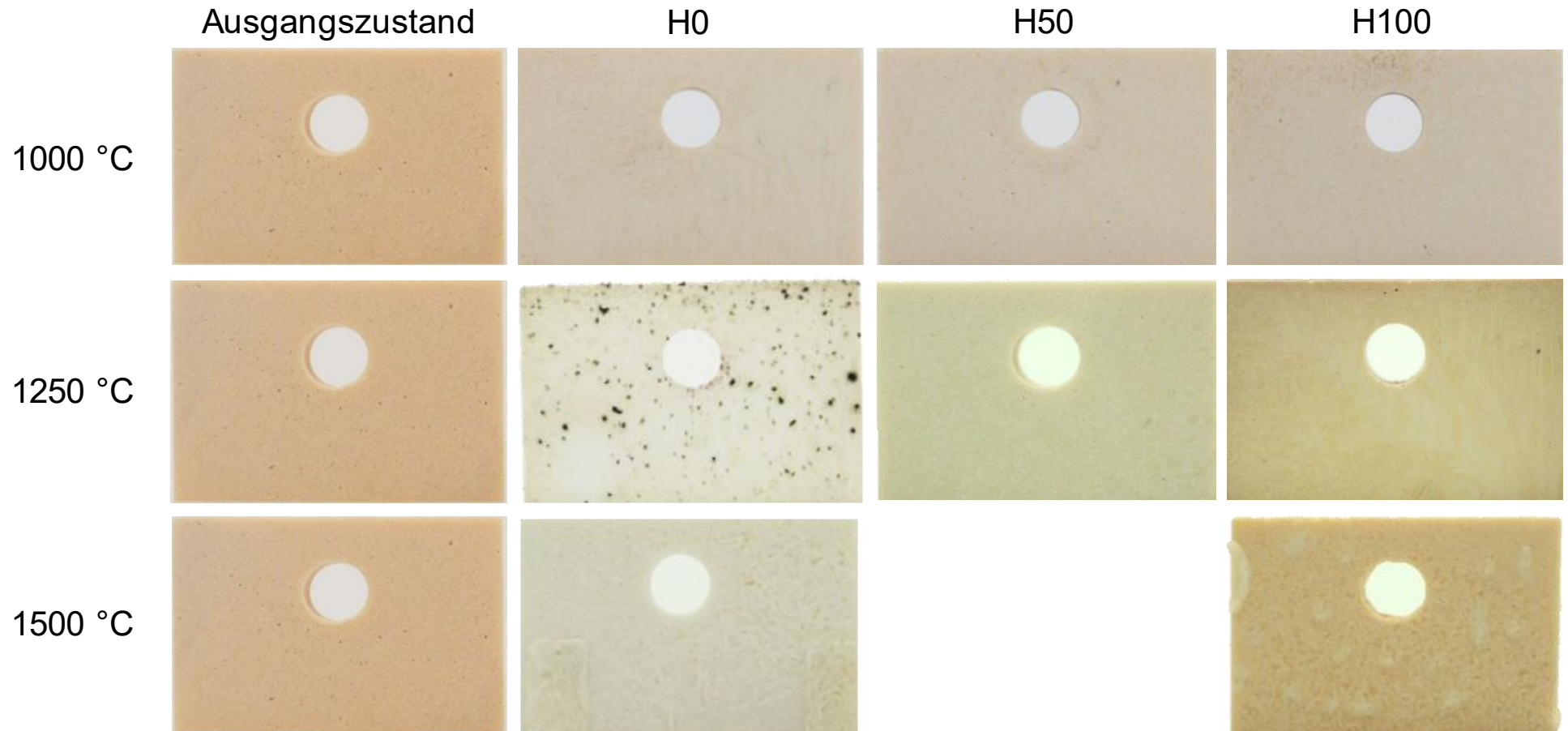
- Oberflächliche Degradation → Rissbildung und Ausbrüche
- Bei 1250 °C Bildung einer SiO<sub>2</sub>-Deckschicht in allen Atmosphären, bei 100 % H<sub>2</sub> am stärksten
- Porosität im Bereich der oberflächlichen SiC-Körner

Massenänderungen der Proben von Silica Stella GNL und AZS ER 1681 RN bei 0% H<sub>2</sub>-, 50% H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsatmosphäre bei 1000°C



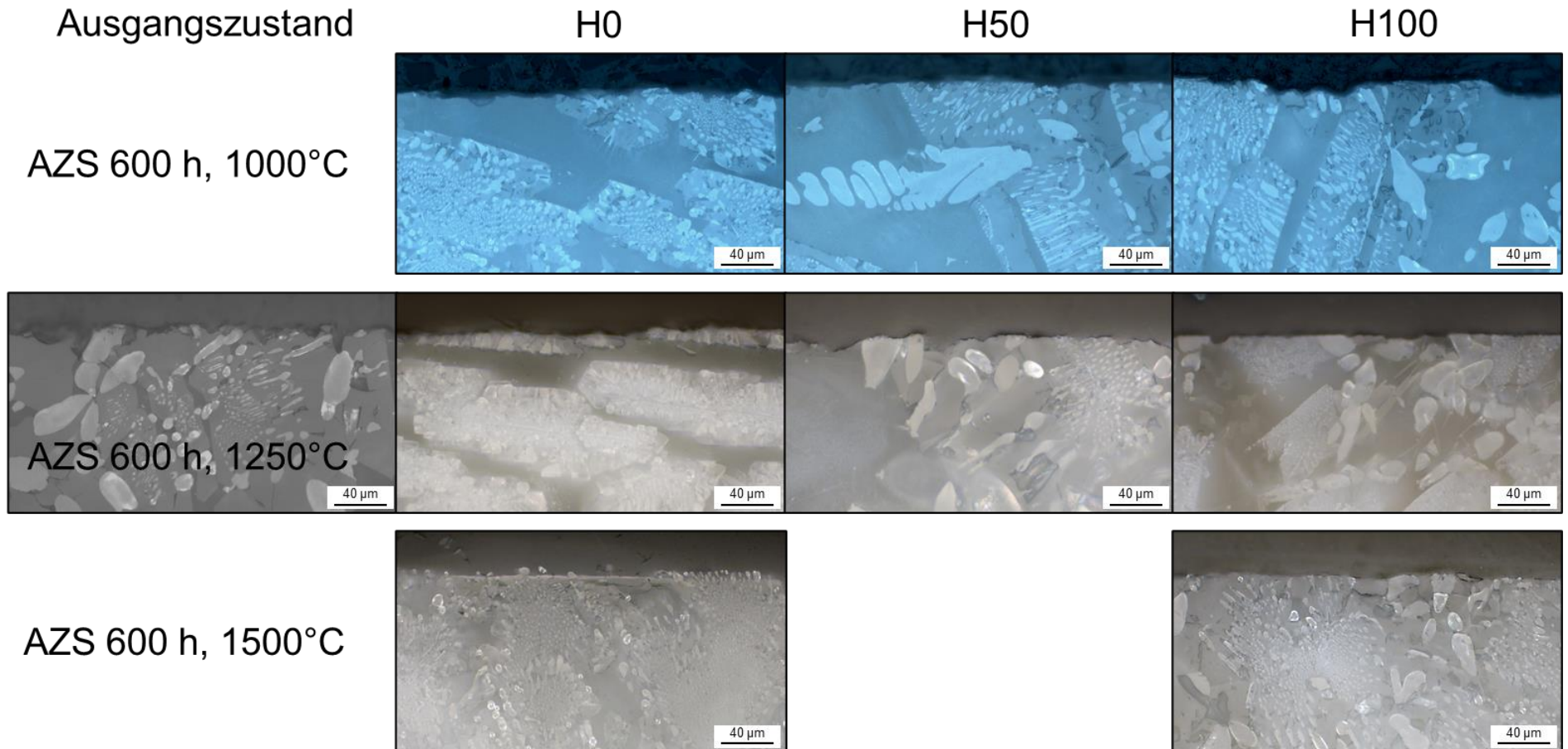


Makroskopische Aufnahmen der AZS ER 1681 RN Proben nach 600 h bei 0% H<sub>2</sub>-, 50%H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsatmosphäre bei 1000, 1250 und 1500 °C

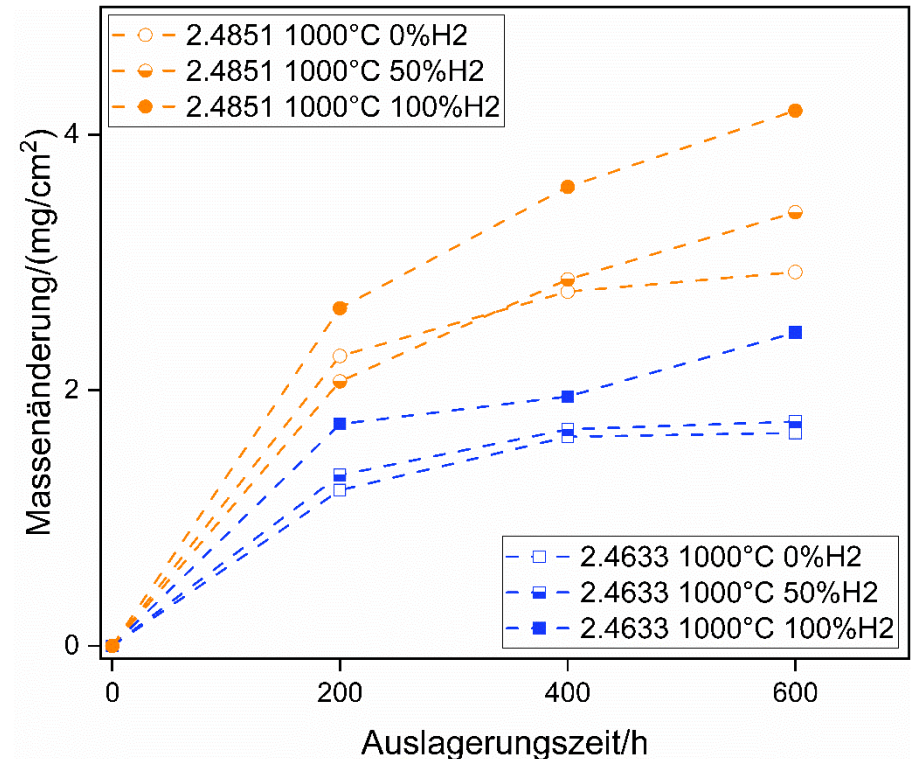
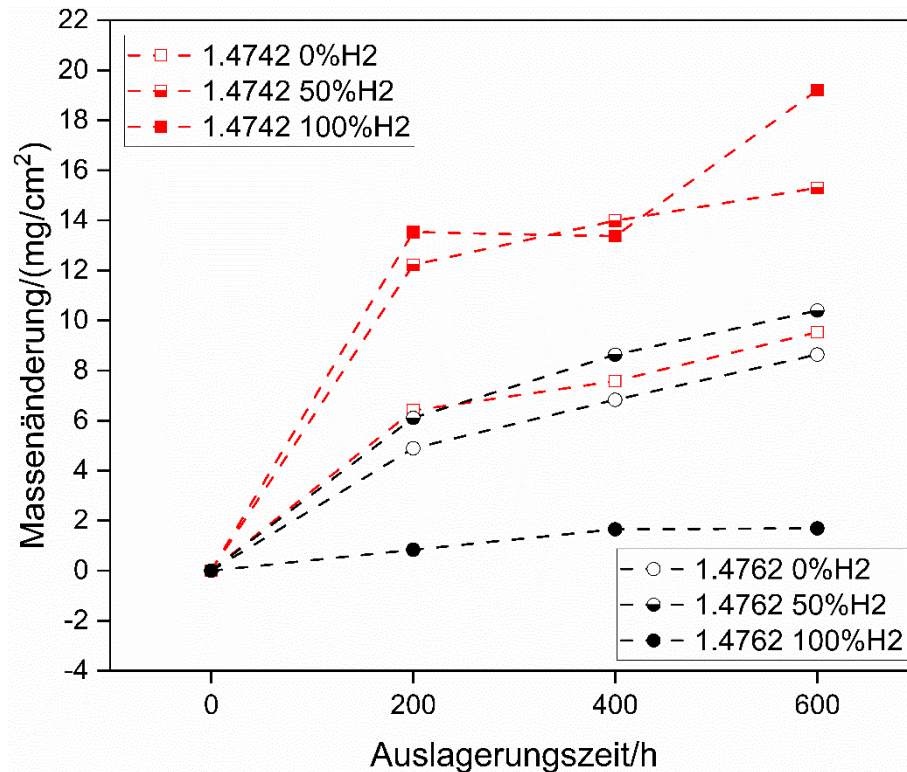




Lichtmikroskopische Aufnahmen der AZS ER 1681 RN Proben nach 600 h bei 0% H<sub>2</sub>-, 50%H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsatmosphäre bei 1000, 1250 und 1500 °C



Massenänderungen der ausgelagerten Proben der ferritischen hitzebeständigen Stähle und Nickelbasiswerkstoffe bei 0% H<sub>2</sub>-, 50% H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsumgebung bei 1000°C



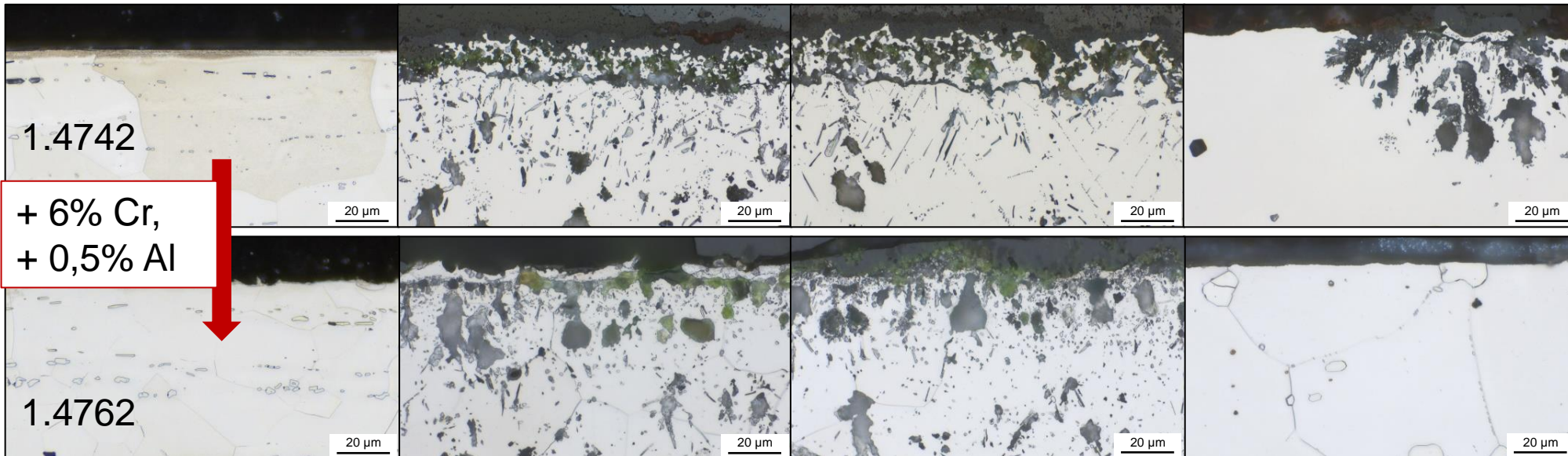
➤ Massenzunahme durch Oxidschichtbildung, parabolisch durch dichte, schützende Chromoxidschichten

Ausgangszustand

100% CH<sub>4</sub>

50% CH<sub>4</sub>, 50% H<sub>2</sub>

100% H<sub>2</sub>



- Lichtmikroskopische Aufnahmen der ferritischen hitzebeständigen Stähle 1.4742 und 1.4762 im Ausgangszustand sowie nach 600 h bei 1000°C in Verbrennungsatmosphären von CH<sub>4</sub>, 50 % CH<sub>4</sub> / 50 % H<sub>2</sub> und 100 % H<sub>2</sub>
- Bildung oxidischer Schutzschichten, Zunderschicht und einer tieferliegenden Degradationszone
- 100% H<sub>2</sub>-Szenario zeigt geringere mikrostrukturelle Auswirkungen beider Legierungen, insbesondere 1.4762; das lässt auf eine O<sub>2</sub>-dichte Schutzschicht schließen

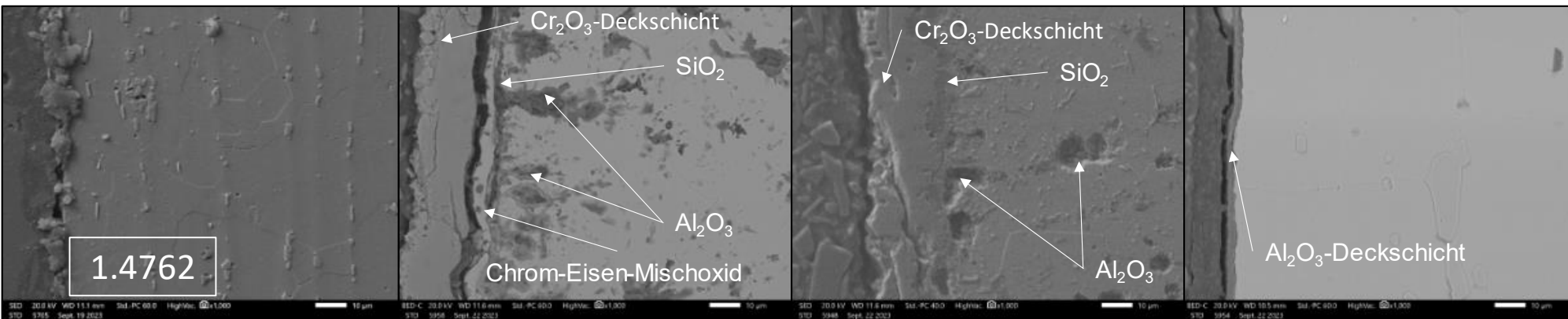
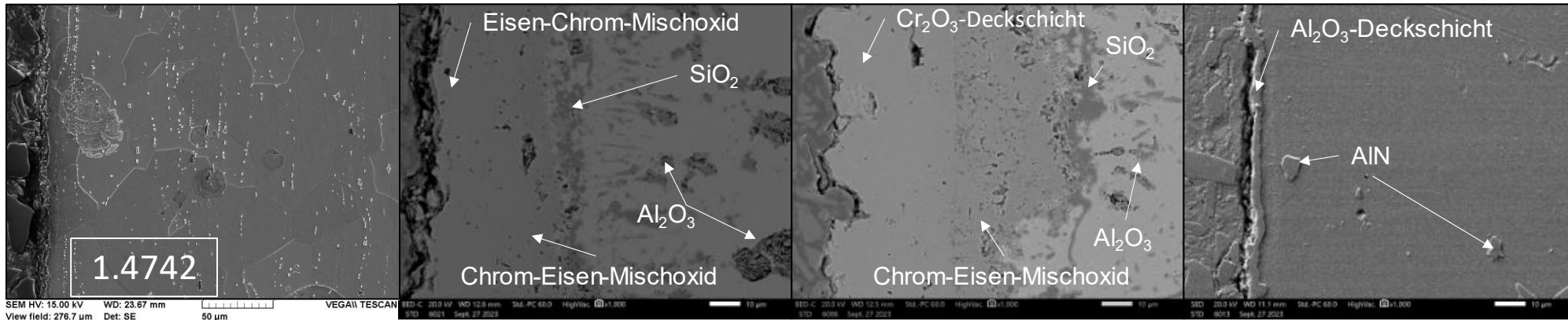


Ausgangszustand

H0

H50

H100

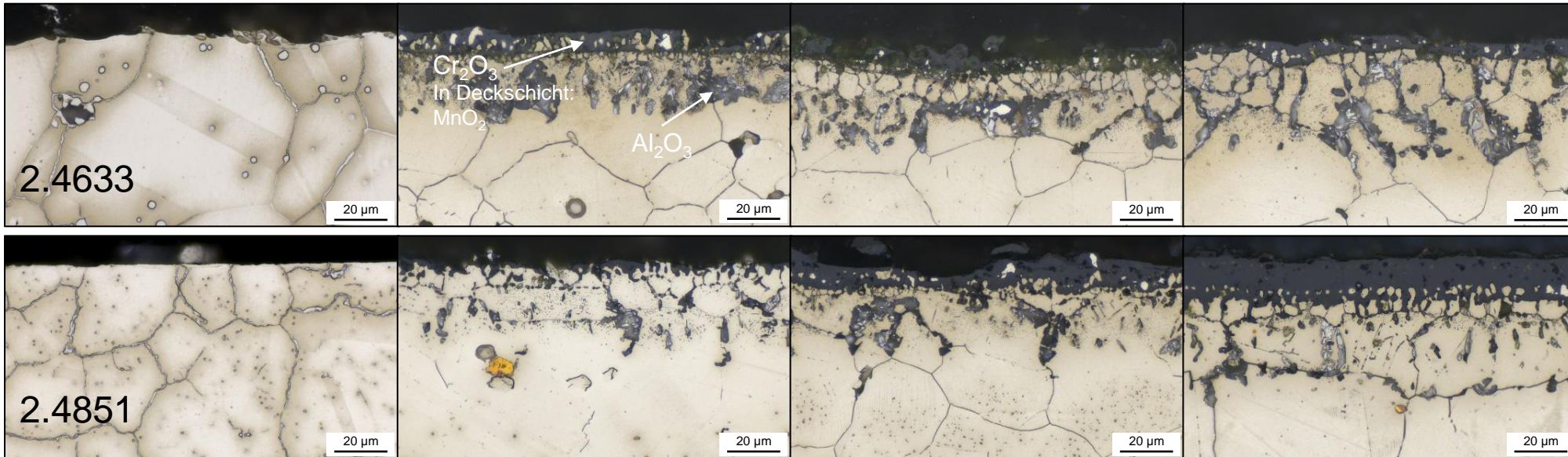


Ausgangszustand

Referenz 100% CH<sub>4</sub>

50% CH<sub>4</sub>, 50% H<sub>2</sub>

100% H<sub>2</sub>



12s 1,5V 60% HNO<sub>3</sub> Elektrolyt extern, 20 s abpoliert

- Lichtmikroskopische Aufnahmen der Nickelbasiswerkstoffe 2.4633 und 2.4851 im Ausgangszustand sowie nach 600 h bei 1000°C in Verbrennungsatmosphären von CH<sub>4</sub>, 50 % CH<sub>4</sub>/ 50 % H<sub>2</sub> und 100 % H<sub>2</sub>
- Bildung oxidischer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzschicht, einer Zunderschicht und einer tieferliegenden Degradationszone
- Für höhere Wasserstoffgehalte im Szenario folgt stärkere mikrostrukturelle Schädigung des Werkstoffs



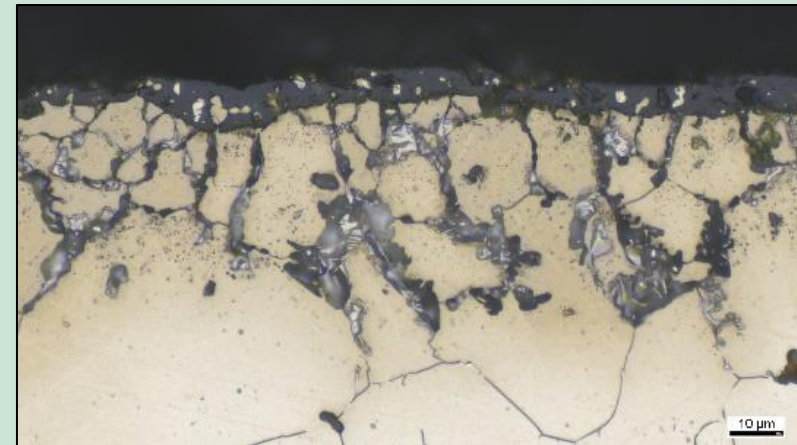
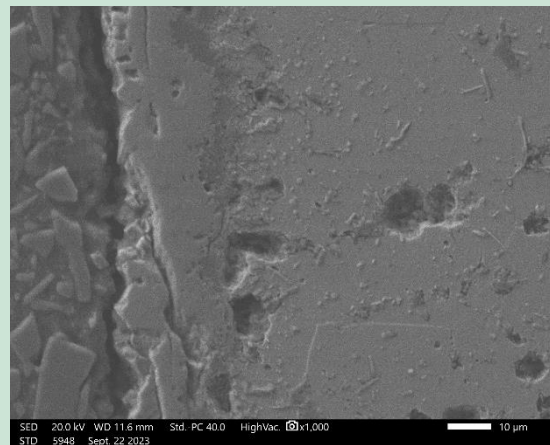
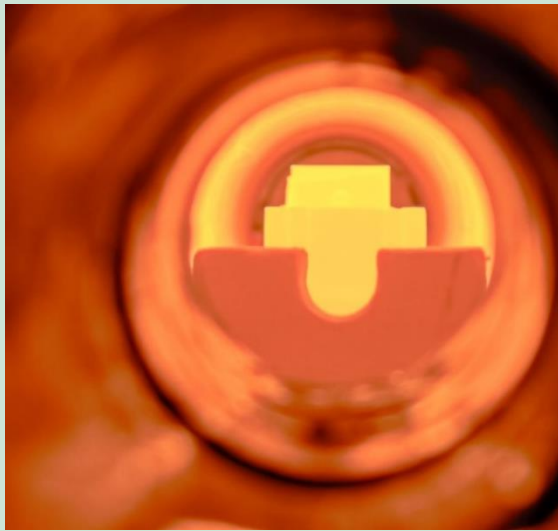
## Keramische Hochtemperaturwerkstoffe

- Feuerfeste Werkstoffe mit hohen Gehalten an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen in den Versuchen **keinen** eindeutigen **Einfluss der Verbrennungsumgebung** auf das Korrosionsverhalten
- Versuche an reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen benötigt, um isolierten Einfluss zu ermitteln
- Werkstoffe mit Gehalten an  $\text{SiO}_2$  weisen **höhere Massenverluste** in reiner **Wasserstoffverbrennungsumgebung** auf als in der Referenzumgebung
- **SiSiC** baut oberflächliche Oxidschicht auf, in  **$\text{H}_2$ -Verbrennungsumgebung stärkere Oxidation** gemessen, kein Massenverlust während Auslagerungszeit

## Metallische Hochtemperaturwerkstoffe

- Metallische Hochtemperaturwerkstoffe korrodieren in wasserdampfhaltigen Umgebungen unter gegebenen Bedingungen und zeigen Oxidschichtbildung mit Degradation
- Schädigung in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2$ -Gehalt fällt unterschiedlich aus und ist werkstoffabhängig, z.B. sind Chrom- und Aluminiumgehalt maßgeblich
- Nickelbasiswerkstoffe sind tendenziell empfindlicher bei  $\text{H}_2$ -Verbrennungsumgebungen

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

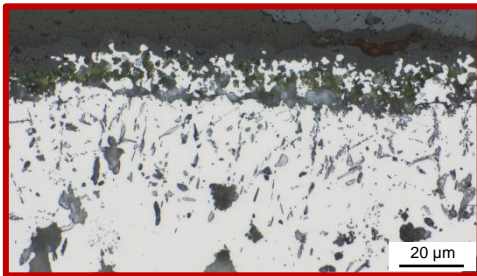


**Kontakt: Chris Fritsche**

TU Bergakademie Freiberg  
Gustav-Zeuner-Straße 7  
09599 Freiberg / Sachsen

Tel.: +49 (0) 3731 39-3744  
E-Mail: [chris.fritsche@iwtt.tu-freiberg.de](mailto:chris.fritsche@iwtt.tu-freiberg.de)  
[www.gwa.tu-freiberg.de](http://www.gwa.tu-freiberg.de)

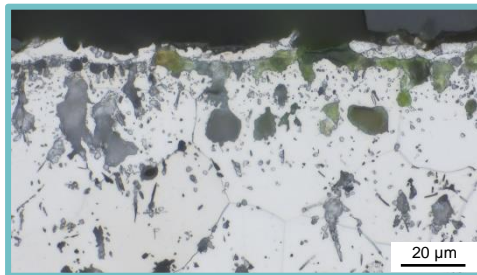
Lichtmikroskopische und makroskopische Aufnahmen der Proben 1.4742 und 1.4762 nach 600 h bei 1000°C in 0% H<sub>2</sub>- und 100% H<sub>2</sub>-Verbrennungsatmosphäre



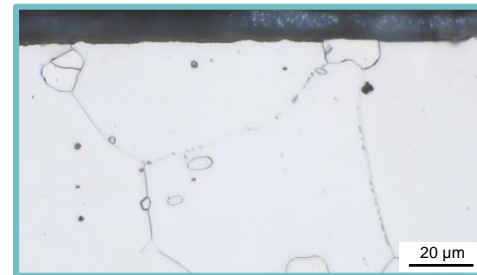
1.4742 | 100% CH<sub>4</sub>



1.4742 | 100% H<sub>2</sub>



1.4762 | 100% CH<sub>4</sub>



1.4762 | 100% H<sub>2</sub>

