



Europees "Train the Trainer"-programma voor hulpverleners

Les 4

Compatibiliteit van waterstof met verschillende materialen

NIVEAU I

Brandweerman

De informatie in deze les is gericht op het niveau van **brandweerman**.

Dit onderwerp is ook beschikbaar op niveau IV (specialist).

Deze les maakt deel uit van een pakket met opleidingsmateriaal voor de niveaus I tot IV: brandweerman, onderofficier, officier en specialist. Gelieve de les af te stemmen op de competenties en de leerverwachtingen van de doelgroep.

Opmerking: dit materiaal is eigendom van het HyResponder Consortium en moet als dusdanig erkend worden; de resultaten van HyResponse zijn als basis gebruikt.



Disclaimer

Ondanks de zorg waarmee dit document werd opgesteld, is de volgende disclaimer van toepassing: de informatie in dit document wordt verschaft zoals ze is; er wordt geen enkele garantie gegeven dat de informatie geschikt is voor een bepaald doel. De gebruiker ervan gebruikt de informatie op eigen risico en verantwoordelijkheid.

Het document bevat enkel de meningen van de auteurs. De FCH JU en de Europese Unie zijn niet aansprakelijk voor enig gebruik dat gemaakt zou worden van de hierin verschaft informatie.

Dankwoord

Het project heeft subsidies ontvangen van de Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) onder subsidieovereenkomst nr. 875089. De JU ontvangt steun van het onderzoeks- en innovatieprogramma Horizon 2020 van de Europese Unie en van het Verenigd Koninkrijk, Frankrijk, Oostenrijk, België, Spanje, Duitsland, Italië, Tsjechië, Zwitserland en Noorwegen.

Overzicht

Deze les geeft een overzicht van de interactie van waterstof met verschillende soorten materialen en de permeatie van waterstof, die zeer relevant zijn voor de technologieën voor de opslag van waterstof. Hoewel waterstof een niet-corrosief gas is, kunnen door de reactie van waterstof met sommige metalen bij hoge temperaturen corrosieve hydriden gevormd worden, die vervolgens gasbellen doen ontstaan binnen de metalen structuur, gekend als blaarvorming. Bij lage temperaturen kunnen sommige metalen brozer worden door de overgang van rekbaar naar broos gedrag, wat koude verbrossing genoemd wordt. De interactie van waterstof met een polymeer kan ook leiden tot zwellen, blaarvorming en aantasting van de polymeer, waardoor de permeatiesnelheid van waterstof door de polymeermatrix verhoogt. De permeatiesnelheid van waterstof door metalen vaten (d.w.z. type I en type II) of vaten met een metalen binnenbekleding (d.w.z. type III) is verwaarloosbaar. De permeatiesnelheid van waterstof door vaten van het type IV moet echter correct beheerst worden tot op een zeer lage waarde om te vermijden dat de waterstofconcentratie de onderste ontvlambaarheidsgrens van waterstof in lucht bereikt (4,0% vol).

Trefwoorden

Waterstofverbrossing, metaal, polymeer, blaarvorming, permeatie van waterstof, risicobeperking

Inhoudstafel

Overzicht	3
Trefwoorden	3
1. Doelgroep	5
1.1 Taakomschrijving: brandweerman	5
1.2 Competentieniveau: brandweerman	5
1.3 Voorkennis: brandweerman	5
2. Inleiding en doelstellingen	6
3. Interactie van waterstof met materialen	7
3.1 Interactie met metalen	7
3.2 Interactie met polymere materialen	7
3.2.1 Permeatie van waterstof in polymeren	8
3.2.2 Een nieuwe norm voor mechanische eigenschappen van polymeren	8
Dankwoord	8
Referenties	9

1. Doelgroep

De informatie in deze les is gericht op NIVEAU 1: brandweerman. Er zijn ook lessen beschikbaar op niveau II, III en IV: onderofficier, officier en specialist.

De taakomschrijving, het competentieniveau en de leerverwachtingen waarvan wordt uitgegaan op het niveau van brandweerman worden hieronder beschreven.

1.1 Taakomschrijving: brandweerman

Een brandweerman is verantwoordelijk en wordt verwacht in staat te zijn om op een veilige manier interventies uit te voeren met persoonlijke beschermingsmiddelen, inclusief ademhalingsbescherming, waarbij hij de ter beschikking gestelde uitrusting gebruikt, zoals voertuigen, ladders, slang, blusapparaten, communicatie- en reddingsuitrusting, in eender welke klimatologische omstandigheden, in zones en noodsituaties waarin redelijkerwijs kan worden verwacht dat een antwoord geboden moet worden.

1.2 Competentieniveau: brandweerman

Een brandweerman is verantwoordelijk en wordt verwacht in staat te zijn om op een veilige manier interventies uit te voeren met persoonlijke beschermingsmiddelen, inclusief ademhalingsbescherming, waarbij hij de ter beschikking gestelde uitrusting gebruikt, zoals voertuigen, ladders, slang, blusapparaten, communicatie- en uitrusting, in eender welke klimatologische omstandigheden, op eender welke plaats en in alle noodsituaties waarin redelijkerwijs kan worden verwacht dat er een antwoord geboden moet worden.

1.3 Voorkennis: brandweerman

Een brandweerman dient te beschikken over basiskennis en praktische basisvaardigheden die vereist zijn om relevante informatie te gebruiken om taken uit te voeren en standaard problemen met behulp van eenvoudige regels en hulpmiddelen op te lossen. Werken of studeren onder toezicht met enige zelfstandigheid.

2. Inleiding en doelstellingen

Het thema van de interactie en compatibiliteit van waterstof met verschillende materialen is zeer uitgebreid. In dit onderdeel van de les zullen twee verschillende aspecten worden bekeken: de interactie van waterstof met enerzijds metalen en anderzijds polymere materialen, die meestal worden gebruikt voor de opslagvaten. Door de kleine omvang van zijn moleculen en atomen kan waterstof gemakkelijk door verschillende materialen geabsorbeerd worden, ook door deze die worden gebruikt voor de opslag ervan. Dit leidt op zijn beurt tot de degradatie van de mechanische eigenschappen van het materiaal, waardoor er ongewenste waterstoflekken en structurele defecten kunnen optreden.

Het doel van deze les is om hulpverleners voldoende kennis te geven om de juiste beslissingen te nemen. De interactie van waterstof met materialen is relevant voor alle toepassingen op basis van brandstofcellen en waterstof. De materialen die gebruikt worden voor de opslag van waterstof moeten echter niet enkel geschikt zijn voor waterstof, maar worden ook onderworpen aan hoge druk, lage temperaturen en cyclische of statische ladingen. Daarom moeten ze in overeenstemming hiermee gekozen worden. De keuze van voor waterstof geschikte materialen wordt besproken in ISO-normen die van toepassing zijn op technologieën op basis van brandstofcellen en waterstof (meer gedetailleerde informatie over relevante normen in de les "Regulations, codes and standards for First Responders" van het HyResponse-project, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

"Waterstof heeft een lage viscositeit en kleine atomen die door materialen geabsorbeerd kunnen worden, waardoor lekken en de verbrossing van bepaalde materialen mogelijk zijn, wat kan leiden tot structurele defecten" [1]. De mechanische degradatie van structurele materialen onder invloed van waterstof is een ernstig probleem en heeft veel incidenten/ongevallen veroorzaakt tijdens de productie, de opslag, het vervoer en het gebruik [2]. De correcte keuze van geschikte materialen voor de onderdelen is cruciaal voor de veiligheid van opslagsystemen voor waterstof. Dit geldt voor de leidingen, de wanden van de opslagvaten, vulkoppelingen, kleppen, hulpstukken enz. De in de jaren 1950 door de Universiteit van Delft geproduceerde stille film illustreert hoe waterstofbellen opstijgen uit staal ter hoogte van defecten en op andere plaatsen (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Aan het eind van deze les kunnen hulpverleners:

- De interactiemechanismen van waterstof met metalen en polymere materialen uitleggen;
- Het effect van waterstofverbrossing op de veiligheid van opslagsystemen voor waterstof uitleggen;
- Waterstofpermeatiefenomenen beschrijven;
- De veilige permeatiesnelheid voor waterstofopslagsystemen in personenwagens en bussen aangeven.

3. Interactie van waterstof met materialen

3.1 Interactie met metalen

De compatibiliteit van waterstof met metalen wordt beïnvloed door chemische interacties en fysische effecten, waaronder:

- Corrosie: droge corrosie (bij hoge temperaturen, *aantasting door waterstof*); natte corrosie (komt meest voor, veroorzaakt door vocht); corrosie veroorzaakt door onzuiverheden in een gas.
- Waterstofverbrossing.
- Verbrossing bij lage temperaturen ("koude verbrossing").
- Hevige reacties (bv. ontsteking).

Een hele reeks factoren beïnvloeden het niveau van het proces van waterstofverbrossing [5]:

- Materiaal:
 - Microstructuur
 - Chemische samenstelling
 - Thermische behandeling en mechanische eigenschappen
 - Lassen
 - Koudverstevinging
 - Niet-metalen insluitingen
- Omgeving:
 - Zuiverheid van waterstof
 - Gedeeltelijke druk van waterstof
 - Temperatuur
 - Spanning en vervorming
 - Blootstellingstijd
- Ontwerp en oppervlaktevoorwaarden:
 - Spanningsniveau
 - Spanningsconcentratie
 - Oppervlakte-defecten

3.2 Interactie met polymere materialen

Op het vlak van materialen vormt de opslag van waterstof een hele uitdaging. De materialen die worden gebruikt voor de opslag van waterstof moeten licht zijn van gewicht maar moeten ook bestand zijn tegen extreem hoge druk en daarbij hun integriteit bewaren.

Zoals reeds eerder vermeld, worden polymere materialen meer en meer gebruikt voor de binnen- en buitenbekleding van opslagvaten voor waterstof. Voor het omhulsel van tanks uit composietmateriaal (type III en IV) kan glas-, aramide- of koolstofvezel worden gebruikt [3]. Deze vezels worden gekenmerkt door hun trekmodulus, treksterkte en rek [3].

Polymeren zijn ook aanwezig in sommige brandstofcellen als materiaal voor membranen. Gelieve te lezen over een incident dat is gebeurd bij een PEM-brandstofcel [7].

Er bestaan verschillende ongewenste effecten van waterstof op polymere materialen, maar de belangrijkste zijn twee fenomenen: de *permeatie* van waterstof in de polymere materialen en de *degradatie van de mechanische eigenschappen* van de polymeren.

3.2.1 Permeatie van waterstof in polymeren

Permeatie is een inherent fenomeen voor alle gassen die in contact komen met polymeren en is het resultaat van het oplossen van het waterstofgas en de diffusie in de polymeermatrix. Door de kleine omvang van zijn moleculen worden de diffusie en dus de permeatie van waterstof bevorderd [3].

Volgens SAE J2578 (2009) kan permeatie voor systemen op basis van samengeperste waterstof gedefinieerd worden als een diffusie van gas door de wanden of kieren van een opslagvat, leiding of raakvlak [9]. Er dient opgemerkt te worden dat waterstof in atomaire vorm door metalen dringt, terwijl permeatie bij polymeren in moleculaire vorm plaatsvindt [10]. Bij de huidige opslagvaten van type IV wordt een polymere bekleding gebruikt, bijvoorbeeld uit polyethyleen met een hoge dichtheid, gewoonlijk bedekt met koolstofvezel in een harsmatrix. Andere vezels, zoals glas- of aramidevezel, kunnen ook worden gebruikt, maar in de automobiellindustrie gebruikt men meestal koolstofvezel. Het omhulsel van het vat varieert in dikte in functie van de spanningsverdeling. Voor de meeste toepassingen in de automobiellindustrie worden vaten van het type III of IV gebruikt.

3.2.2 Een nieuwe norm voor mechanische eigenschappen van polymeren

De compatibiliteit van een polymeer moet zich voordoen op materiaalniveau. Op dit moment is er een gebrek aan testmethoden voor de evaluatie van de eigenschappen van polymeren in waterstoftoepassingen met het oog op het bepalen van de robuustheid van een ontwerp. Er werd een norm met de titel "CHMC 2 – Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Polymers" opgesteld en gepubliceerd (augustus 2019) door ANSI/CSA [15]. De resultaten van deze tests zijn bedoeld om een algemene vergelijking te maken van de prestaties van polymere materialen in toepassingen die gebruik maken van samengeperste waterstof. Er wordt een lijst van prioritaire tests voorgesteld. De eerste test toont aan of de polymeer al dan niet in staat is om waterstof in te sluiten wegens de permeatie. De tweede test controleert de fysische stabiliteit en toont aan of de polymeer al dan niet in staat is dezelfde afmetingen en /of massa te behouden (zwellen of krimpen). De derde is een snelle cyclustest waarbij de degradatie van het materiaal (extrusie, barsten of blaren) door blootstelling aan waterstof bekeken wordt.

Er werden tevens specifieke tests gekozen om de veranderingen in de eigenschappen van polymeren te monitoren. Eén van de testen bestudeert de relatie tussen de drukopbouw en de vervormingen door middel van dynamische wrijving. De laatste kritische test is een materiaalverontreinigingstest, waarbij bekeken wordt of er componenten van het materiaal vrijkomen die de waterstof onzuiver maken.

Dankwoord

Het HyResponse-project wordt hier vermeld omdat het hier voorgestelde materiaal gebaseerd is op de originele lessen van HyResponse.

Referenties

1. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [accessed on 06.11.20].
2. H2 Incidents, H2 Incident Reporting and Lessons Learned (database). Available from: <http://www.h2incidents.org/> [accessed on 06.11.20].
3. Barthelemy, H (2011). Hydrogen storage technologies, compatibility of materials with hydrogen. Teaching materials of Joint European Summer School for fuel cell and hydrogen technology. August 2011, Viterbo, Italy.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 - Hydrogen in Metals. Physical Metallurgy (Fifth Edition): 2597-2705.
5. Barthelemy, H (2006). Compatibility of metallic materials with hydrogen. Teaching Materials of the 1st European Summer School on Hydrogen Safety, 15-24 August 2006.
6. ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
7. Husar, A, Serra, M, Kunusch, C. (2007). Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack. Journal of Power Sources, Vol. 169, p. 85-91.
8. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regional trends in the global market. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapore, October 22, 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, January, 2009.
10. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
11. Mitlitsky, F, Weisberg, AH and Blake, M (2000). Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks. Lawrence Livermore National Laboratory. Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen program review, NREL/CP-570e28890, USA.
12. EU No 406/2010, Commission Regulation of 26 April 2010 implementing Regulation (EC) No 79/2009 of the European Parliament and of the Council on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles. Official Journal of the European Union. Vol. 53, 18 May 2010. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [accessed on 06.11.20].

13. Saffers, JB, Makarov, DV and Molkov, VV (2011). Modelling and numerical simulation of permeated hydrogen dispersion in a garage with adiabatic walls and still air. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 36(3), pp. 2582-2588.
14. Adams, P, Bengaouer, A, Cariteau, B, Molkov, V and Venetsanos, AG (2011). Allowable hydrogen permeation rate from road vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 36, pp. 2742-2749.
15. CSA/ANSI CHMC 2, 1st Edition, August 2019 - Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications – Polymers.