



Programme européen de formation des formateurs pour les intervenants

Cours 4

Compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux

NIVEAU I

Pompier

Les informations contenues dans ce cours sont destinées au niveau de **pompier** et plus.

Ce sujet est également disponible aux niveaux I-III.

Ce cours fait partie d'un ensemble de supports de formation comprenant des supports de niveaux I à IV : pompier, commandant d'équipe, commandant d'incidents et officier spécialisé. Veuillez consulter l'introduction du cours concernant les compétences et les attentes en matière d'apprentissage.

Note : ces documents sont la propriété du Consortium HyResponder et doivent être mentionnés en conséquence. Les résultats de HyResponse ont été utilisés comme base



Clause de non-responsabilité

Malgré le soin apporté à la préparation de ce document, la clause de non-responsabilité suivante s'applique : les informations contenues dans ce document sont fournies telles quelles et aucune garantie n'est donnée quant à leur adéquation à un usage particulier. L'utilisateur utilise ces informations à ses seuls risques et périls.

Le document ne reflète que le point de vue de ses auteurs. La FCH JU et l'Union européenne ne sont pas responsables de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

Remerciements

Le projet a reçu un financement de Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) dans le cadre de la convention de subvention n° 875089. Le JU bénéficie du soutien du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne et des pays suivants : Royaume-Uni, France, Autriche, Belgique, Espagne, Allemagne, Italie, République tchèque, Suisse, Norvège.

Résumé

Le présent cours donne un aperçu de l'interaction de l'hydrogène avec différents types de matériaux et de la perméation de l'hydrogène, qui sont extrêmement importants pour les technologies de stockage de l'hydrogène. Bien que l'hydrogène soit un gaz non corrosif, la réaction de l'hydrogène avec certains métaux à haute température peut former des hydrures corrosifs, qui génèrent ensuite des bulles de gaz dans le réseau métallique, connues sous le nom de cloquage. À basse température, certains métaux peuvent devenir plus fragiles en raison du passage d'un mode de comportement ductile à un mode de comportement fragile, ce que l'on appelle la fragilisation à froid. L'interaction de l'hydrogène avec le polymère peut également entraîner le gonflement, la formation de cloques et la détérioration du polymère, ce qui augmente le taux de perméation de l'hydrogène à travers la matrice polymère. Le taux de perméation de l'hydrogène à travers les réservoirs métalliques (c'est-à-dire les types I et II) ou les réservoirs à doublure métallique (c'est-à-dire le type III) est négligeable. Toutefois, le taux de perméation de l'hydrogène à travers les réservoirs de type IV doit être correctement contrôlé pour atteindre une valeur très faible, afin d'éviter que la concentration d'hydrogène n'atteigne la LII de l'hydrogène dans l'air (4,0 % en volume).

Mots clés

Fragilisation par l'hydrogène, métal, polymère, cloquage, perméation de l'hydrogène, atténuation

Table des matières

Résumé.....	3
Mots clés.....	3
1. Public cible	5
1.1 Description du rôle : Pompier	5
1.2 Niveau de compétence : Pompier.....	5
1.3 Apprentissage préalable : Pompier.....	5
2. Introduction et objectifs	6
3. Interaction de l'hydrogène avec les métaux	7
4. Interaction de l'hydrogène avec des matériaux polymères	8
5. Limitation de la perméation de l'hydrogène	8
6. Une nouvelle norme pour la compatibilité des applications hydrogène-polymère	8
Reconnaissance	9
Références	9

1. Public cible

Les informations contenues dans ce cours sont destinées au NIVEAU 1 : Pompier. Des cours sont également disponibles aux niveaux II, III et IV : commandant d'équipe, commandant d'intervention et officier spécialisé.

La description du rôle, le niveau de compétence et les attentes en matière d'apprentissage supposés au niveau du commandant d'équipage sont décrits ci-dessous.

1.1 Description du rôle : Pompier

Un pompier est responsable et doit être capable d'effectuer des opérations en toute sécurité avec un équipement de protection individuelle, y compris un appareil respiratoire, en utilisant l'équipement fourni, comme des véhicules, des échelles, des tuyaux, des extincteurs, des outils de communication et de sauvetage, dans toutes les conditions climatiques dans des zones et dans des situations d'urgence dont on peut raisonnablement prévoir qu'elles nécessitent une intervention.

1.2 Niveau de compétence : Pompier

Formés à l'utilisation sûre et correcte des EPI, des Appareils Respiratoires et des autres équipements qu'ils sont censés utiliser, les premiers intervenants doivent être soutenus par des connaissances et des pratiques appropriées. Les comportements qui assureront leur sécurité et celle des autres collègues doivent être décrits par des procédures opérationnelles normalisées (PON). La capacité pratique d'évaluer de manière dynamique les risques pour sa propre sécurité et celle des autres est requise.

1.3 Apprentissage préalable : Pompier

CEC¹ de niveau 2 : Connaissance factuelle de base d'un domaine de travail ou d'étude. Compétences cognitives et pratiques de base requises pour utiliser les informations pertinentes afin d'effectuer des tâches et de résoudre des problèmes courants en utilisant des règles et des outils simples : travailler ou étudier sous supervision avec une certaine autonomie.

¹ Cadre Européen des Certifications (CEC), ou European Qualifications Framework (EQF)

2. Introduction et objectifs

Le sujet de l'interaction et de la compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux est vaste. Dans cette partie du cours, deux aspects différents seront examinés : l'interaction de l'hydrogène avec les matériaux métalliques et polymères, qui sont principalement utilisés pour les réservoirs de stockage. En raison de la petite taille de ses molécules et de ses atomes, l'hydrogène peut être facilement absorbé par différents matériaux, y compris ceux utilisés pour le stockage de l'hydrogène. Cela conduit à la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux, ce qui peut entraîner des fuites d'hydrogène indésirables et des défaillances structurelles.

L'objectif ici est de fournir aux intervenants des connaissances suffisantes pour prendre des décisions pertinentes. L'interaction de l'hydrogène avec les matériaux est pertinente pour toutes les applications des piles à combustible et de l'hydrogène (PCH). Cependant, en plus d'être compatibles avec l'hydrogène, les matériaux utilisés pour le stockage sont souvent soumis à des pressions élevées, des températures basses et des charges cycliques ou statiques. Ils doivent donc être sélectionnés en conséquence. La sélection des matériaux compatibles avec l'hydrogène est abordée dans les normes ISO applicables aux technologies des piles à combustible (des informations plus détaillées sur les normes RCS pertinentes figurent dans la présentation des "réglementations, codes et normes pour les premiers intervenants" du projet HyResponse(http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf)).

« L'hydrogène a une faible viscosité et de petits atomes qui peuvent être absorbés par les matériaux, de sorte que des fuites et la fragilisation de certains matériaux sont possibles, ce qui peut entraîner une défaillance structurelle » [1]. La dégradation mécanique des matériaux structurels sous l'influence de l'hydrogène est un problème sérieux et a provoqué de nombreux incidents/accidents pendant la production, le stockage, le transport et l'utilisation [2]. La sélection correcte de matériaux appropriés pour les composants est cruciale pour la sécurité des systèmes de stockage de l'hydrogène. Cela concerne les tuyauteries, les parois des réservoirs de stockage, les connecteurs de remplissage, les vannes, les raccords, etc. Le film muet réalisé dans les années 1950 par l'université de Delft illustre la façon dont les bulles d'hydrogène émergent de l'acier au niveau des défauts et autres endroits (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

À la fin de ce cours, les intervenants seront en mesure :

- D'expliquer les mécanismes d'interaction de l'hydrogène avec les matériaux métalliques et polymères,
- D'établir l'effet de la fragilisation par l'hydrogène sur la sécurité des systèmes de stockage de l'hydrogène,
- De définir les phénomènes de perméation de l'hydrogène,

Cours 4: Compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux

- D'indiquer le taux de perméation sûr pour les stockages d'hydrogène à bord des voitures particulières et des bus.

3. Interaction de l'hydrogène avec les métaux

La compatibilité de l'hydrogène avec les métaux est affectée par des interactions chimiques et des effets physiques, notamment :

- La corrosion : corrosion sèche (à haute température, attaque par l'hydrogène) ; corrosion humide (la plus courante, causée par l'humidité) ; corrosion causée par les impuretés d'un gaz.
- La fragilisation par l'hydrogène (FH).
- La fragilisation à basse température ("fragilisation à froid").
- La réactions violentes (par exemple, l'inflammation).

Toute une série de facteurs influencent le niveau du processus de FH (Fragilisation par l'hydrogène) [5] :

- Matériaux:
 - Microstructure
 - Composition chimique
 - Traitement thermique et propriétés mécaniques
 - Soudure
 - Travail à froid (écrouissage)
 - Inclusions non-métalliques
- Environnement:
 - Pureté de l'hydrogène
 - Pression partielle de l'hydrogène
 - Température
 - Contrainte et déformation
 - Temps d'exposition
- Conception et état de surface:
 - Niveau de contraintes
 - Concentration des contraintes
 - Défauts de surface.

4. Interaction de l'hydrogène avec des matériaux polymères

Comme il a été mentionné précédemment, les matériaux polymères sont de plus en plus utilisés pour les revêtements et l'emballage des réservoirs de stockage d'hydrogène. Pour l'enveloppement des réservoirs composites (types III et IV), des fibres de verre, d'aramide ou de carbone peuvent être utilisées [3]. Ces fibres sont caractérisées par leur module de traction, leur résistance à la traction et leur allongement [3]. Les polymères sont également présents dans certaines piles à combustible en tant que matériau pour les membranes. Veuillez lire le récit d'un incident survenu sur une PEM FC [7]. Deux phénomènes sont souvent associés aux matériaux polymères utilisés dans les applications de PCH : la perméation de l'hydrogène à travers les matériaux et la dégradation des propriétés mécaniques des polymères. Du point de vue des matériaux, le stockage de l'hydrogène représente un véritable défi. Les matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène doivent être légers, mais aussi capables de résister à des pressions extrêmement élevées tout en conservant leur intégrité. Il existe plusieurs effets indésirables de l'hydrogène sur les matériaux polymères.

5. Limitation de la perméation de l'hydrogène

La perméation est un phénomène inhérent à tous les gaz qui sont en contact avec des polymères. Elle est le résultat de la dissolution et de la diffusion de l'hydrogène gazeux dans la matrice polymère. En raison de la petite taille de ses molécules, la diffusion de l'hydrogène et donc la perméation sont améliorées [3].

Selon la norme SAE J2578 (2009), la perméation des systèmes CGH₂ peut être définie comme la diffusion de gaz à travers les parois ou les interstices d'un récipient, d'une tuyauterie ou d'un matériau d'interface [9]. Il convient de noter que l'hydrogène sous forme atomique traverse les métaux, tandis que pour les polymères, la perméation se produit sous forme moléculaire [10]. Les conteneurs de stockage actuels de type IV utilisent un revêtement en polymère, par exemple en polyéthylène haute densité, généralement recouvert de fibres de carbone fixées dans une matrice en résine. D'autres fibres, comme le verre ou l'aramide, peuvent également être utilisées, mais la plupart des systèmes automobiles utilisent des fibres de carbone. L'épaisseur de l'enveloppe du conteneur varie en fonction de la répartition des contraintes. Les conteneurs de type III ou IV sont utilisés pour la plupart des applications automobiles.

6. Une nouvelle norme pour la compatibilité des applications hydrogène-polymère

Aujourd'hui, il y a un manque de méthodes d'essai pour évaluer les propriétés des polymères dans les applications de l'hydrogène afin de déterminer la robustesse de la conception. La compatibilité des polymères doit se faire au niveau des matériaux. Une nouvelle norme appelée "CHMC 2 - Méthodes d'essai pour l'évaluation de la compatibilité des matériaux dans les applications d'hydrogène comprimé - Polymères" a été créée et publiée (août 2019) par

Cours 4: Compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux

ANSI / CSA [15]. Les résultats de ces tests sont destinés à fournir une comparaison de base des performances des matériaux polymères dans les applications utilisant l'hydrogène comprimé. Une liste de tests prioritaires est proposée. Le premier est la perméation de l'hydrogène où il s'agit de montrer si le polymère est incapable de contenir l'hydrogène à travers le matériau. Le deuxième est la stabilité physique, qui consiste à vérifier si le polymère est incapable de conserver ses dimensions (gonflement ou rétraction) et/ou sa masse. Le troisième test est un test de cycle rapide où le problème est la dégradation du matériau (extrusion, fissures ou cloques) due à l'exposition à l'hydrogène. Des tests spécifiques ont été sélectionnés pour suivre les changements de propriétés du polymère afin de vérifier si le matériau est capable de maintenir ses propriétés mécaniques pour la conception et la compression. Un test est rhéologique. Un test d'usure par frottement dynamique est destiné à vérifier si le polymère est incapable de maintenir l'étanchéité de l'interface et la conception avec la surface d'accouplement. Enfin, le dernier test critique est le test de contamination des matériaux, qui porte sur la libération de constituants causant des impuretés dans l'hydrogène.

Reconnaissance

Ce cours a été développé sur la base des cours originaux issus du projet européen HyResponse (<http://www.hyresponse.eu>).

Références

- [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.

Cours 4: Compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux

- [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.