



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 4

Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

STUFE I

Feuerwehrmann/frau

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an **Feuerwehrleute** und höher.

Dieses Thema ist auch auf den Stufen II-IV verfügbar.

Diese Lektion ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in (Kommandant), Einsatzleiter/in und Experte/in. Bitte beachten Sie die Einleitung zur Lektion bezüglich der Kompetenzen und Lernerwartungen

Hinweis: Diese Materialien sind Eigentum des HyResponder-Konsortiums und sollten entsprechend gewürdigt werden. Die Ergebnisse von HyResponse wurden als Grundlage verwendet.



Haftungsausschluss

Trotz der Sorgfalt, die bei der Erstellung dieses Dokuments aufgewendet wurde, gilt folgender Haftungsausschluss: Die Informationen in diesem Dokument werden in der vorliegenden Form bereitgestellt, und es wird keine Garantie oder Gewährleistung dafür übernommen, dass die Informationen für einen bestimmten Zweck geeignet sind. Der Nutzer verwendet die Informationen auf eigenes Risiko und eigene Haftung.

Das Dokument gibt ausschließlich die Meinung der Autoren wieder. Das Gemeinsame Unternehmen FCH und die Europäische Union haften nicht für die weitere Verwendung der darin enthaltenen Informationen.

Danksagung

Das Projekt wurde vom Gemeinsamen Unternehmen "Fuel Cells and Hydrogen 2" (JU) im Rahmen der Finanzhilfvereinbarung Nr. 875089 finanziert. Das Gemeinsame Unternehmen wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizont 2020" der Europäischen Union sowie durch das Vereinigte Königreich, Frankreich, Österreich, Belgien, Spanien, Deutschland, Italien, die Tschechische Republik, die Schweiz und Norwegen unterstützt.

Zusammenfassung

Der Vortrag gibt einen Überblick über die Wechselwirkung von Wasserstoff mit verschiedenen Materialtypen und die Wasserstoffpermeation, die für Wasserstoffspeichertechnologien von großer Bedeutung sind. Obwohl Wasserstoff ein nicht-korrosives Gas ist, kann die Reaktion von Wasserstoff mit einigen Metallen bei hohen Temperaturen korrosive Hydride bilden, die dann Gasblasen innerhalb des Metallgitters erzeugen, die als Blasenbildung bekannt sind. Bei niedrigen Temperaturen können einige Metalle durch den Wechsel von duktilem zu sprödem Verhalten spröder werden, was als Kaltversprödung bezeichnet wird. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Polymeren kann auch zum Aufquellen, zur Blasenbildung und zur Verschlechterung des Polymers führen, wodurch sich die Permeationsrate von Wasserstoff durch die Polymermatrix erhöht. Die Permeationsrate von Wasserstoff durch metallische Behälter (d. h. Typ I und Typ II) oder Behälter mit metallischer Auskleidung (d. h. Typ III) ist vernachlässigbar. Die Wasserstoffpermeationsrate durch Behälter des Typs IV muss jedoch korrekt auf einen sehr niedrigen Wert kontrolliert werden, um zu vermeiden, dass die Wasserstoffkonzentration die LFL von Wasserstoff in Luft (4,0 Vol. %) erreicht.

Schlüsselwörter

Wasserstoffversprödung, Metall, Polymer, Blasenbildung, Wasserstoffpermeation, Schadensbegrenzung

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Feuerwehrmann/frau	5
1.2 Kompetenzstufe: Feuerwehrmann/frau	5
1.3 Vorbildung: Feuerwehrmann/frau	5
2. Einleitung und Ziele	6
3. Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen	7
4. Wechselwirkung von Wasserstoff mit polymeren Werkstoffen	8
5. Begrenzung der Wasserstoffpermeation	8
6. Ein neuer Standard für die Kompatibilität von Polymer-Wasserstoff-Anwendungen	8
Danksagung	9
Referenzen	9

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die STUFE 1: Feuerwehrmann. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen II, III und IV: Gruppenführer/in, Einsatzleiter/in und Experte/in.

Die Rollenbeschreibung, das Kompetenzniveau und die Lernerwartungen, die auf der Ebene der Besatzungskommandanten vorausgesetzt werden, werden im Folgenden beschrieben.

1.1 Beschreibung der Rolle: Feuerwehrmann/frau

Von einem Feuerwehrmann/frau kann erwartet werden, dass er die zur Verfügung stehenden Schutzausrüstung eigenverantwortlich benutzt und mit feuerwehrtechnischen Geräten wie z. B. Leitern, Schläuche, Feuerlöscher, Kommunikations- und Rettungsgeräte sicher umgehen kann.

1.2 Kompetenzstufe: Feuerwehrmann/frau

Die Ersthelfer müssen in der sicheren und korrekten Verwendung von PSA, Atemschutz und anderen Ausrüstungsgegenständen, die sie bedienen sollen, geschult sein und über entsprechende Kenntnisse und Praktiken verfügen. Verhaltensweisen, die ihre Sicherheit und die anderen Kollegen gewährleisten, sollten in Standardarbeitsanweisungen (SOP) beschrieben werden. Sie müssen in der Lage sein, das Risiko für ihre eigene Sicherheit und die Sicherheit anderer dynamisch zu bewerten.

1.3 Vorbildung: Feuerwehrmann/frau

EQR 2 Grundlegende Faktenkenntnisse in einem Arbeits- oder Studienbereich. Grundlegende kognitive und praktische Fertigkeiten, die erforderlich sind, um relevante Informationen zu nutzen, um Aufgaben auszuführen und Routineprobleme unter Verwendung einfacher Regeln und Hilfsmittel zu lösen. Arbeit oder Studium unter Aufsicht mit einer gewissen Selbstständigkeit.

2. Einleitung und Ziele

Das Thema der Wechselwirkung und Verträglichkeit von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien ist sehr umfangreich. In diesem Abschnitt der Vorlesung werden zwei verschiedene Aspekte betrachtet: die Wechselwirkung von Wasserstoff mit metallischen und polymeren Werkstoffen, die hauptsächlich für die Speicherbehälter verwendet werden. Aufgrund der geringen Größe seiner Moleküle und Atome kann Wasserstoff leicht von verschiedenen Materialien absorbiert werden, auch von denen, die zur Wasserstoffspeicherung verwendet werden. Dies wiederum führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Materialien, was zu unerwünschten Wasserstofflecks und Strukturbrüchen führen kann.

Ziel ist es, den Einsatzkräften ausreichende Kenntnisse zu vermitteln, damit sie entsprechende Entscheidungen treffen können. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit den Materialien ist für alle FCH-Anwendungen (fuel cell and hydrogen; Brennstoffzelle und Wasserstoff) von Bedeutung. Die für die Speicherung verwendeten Materialien müssen jedoch nicht nur mit Wasserstoff kompatibel sein, sondern sind häufig auch hohen Drücken, niedrigen Temperaturen und zyklischen oder statischen Belastungen ausgesetzt. Daher müssen sie entsprechend ausgewählt werden. Die Auswahl wasserstoffverträglicher Werkstoffe wird in den für FCH-Technologien geltenden ISO-Normen behandelt (nähere Informationen zu den einschlägigen RCS im Vortrag "Regelwerke, Durchführungsbestimmungen und Normen für Einsatzkräfte" des HyResponse-Projekts, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

„Wasserstoff hat eine niedrige Viskosität und kleine Atome, die in Materialien absorbiert werden können, so dass Lecks und Versprödung bestimmter Materialien möglich sind, was zu strukturellem Versagen führen kann“ [1]. Die mechanische Zersetzung von Konstruktionswerkstoffen unter dem Einfluss von Wasserstoff ist ein ernstes Problem und hat zu zahlreichen Zwischenfällen/Unfällen bei der Herstellung, Lagerung, dem Transport und der Verwendung geführt [2]. Die richtige Auswahl geeigneter Werkstoffe für die Komponenten ist für die Sicherheit von Wasserstoffspeichersystemen von entscheidender Bedeutung. Dies gilt für Rohrleitungen, Wände von Speicherbehältern, Füllanschlüsse, Ventile, Armaturen usw. Der in den 1950er Jahren von der Universität Delft produzierte Stummfilm veranschaulicht, wie Wasserstoffblasen aus Stahl an Defekten und anderen Stellen entstehen (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Am Ende dieses Vortrags werden die Teilnehmer in der Lage sein:

- Mechanismen der Wechselwirkung von Wasserstoff mit metallischen und polymeren Werkstoffen zu erläutern;
- Auswirkungen der Wasserstoffversprödung auf die Sicherheit von Wasserstoffspeichern festzustellen;

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

- Phänomen der Wasserstoffpermeation zu definieren;
- die sichere Permeationsrate für Wasserstoffspeicher an Bord von Pkws und Bussen zu nennen.

3. Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen

Die Verträglichkeit von Wasserstoff mit Metallen wird durch chemische Wechselwirkungen und physikalische Effekte beeinflusst, zu denen auch die folgenden gehören

- Korrosion: Trockenkorrosion (bei hohen Temperaturen, *Wasserstoffangriff*); Nasskorrosion (am häufigsten, verursacht durch Feuchtigkeit); Korrosion durch Verunreinigungen in einem Gas.
- Wasserstoffversprödung (hydrogen embrittlement, HE).
- Versprödung bei niedrigen Temperaturen ("Kaltversprödung").
- Gewaltsame Reaktionen (z. B. Entzündung).

Eine ganze Reihe von Faktoren beeinflusst das Niveau des HE-Prozesses [5]:

- Material:
 - Mikrostruktur
 - Chemische Zusammensetzung
 - Wärmebehandlung und mechanische Eigenschaften
 - Schweißen
 - Kaltumformung (Kaltverfestigung)
 - Nicht-metallische Einschlüsse
- Umwelt:
 - Reinheit des Wasserstoffs
 - Wasserstoffpartialdruck
 - Temperatur
 - Spannung und Verformung
 - Aussetzungszeit
- Gestaltung und Oberflächenbeschaffenheit:
 - Spannungslevel
 - Spannungskonzentration

- Oberflächenfehler

4. Wechselwirkung von Wasserstoff mit polymeren Werkstoffen

Wie bereits erwähnt, werden zunehmend polymere Werkstoffe für die Auskleidung und Umhüllung von Wasserstoffspeichern verwendet. Für die Umhüllung von Verbundtanks (Typ III und IV) können Glas-, Aramid- oder Kohlenstofffasern verwendet werden [3]. Diese Fasern zeichnen sich durch ihren Zugmodul, ihre Zugfestigkeit und ihre Dehnung aus [3]. Polymere kommen auch in einigen Brennstoffzellen als Membranmaterial zum Einsatz. Lesen Sie bitte über einen Zwischenfall bei einer PEM-Brennstoffzelle [7]. Zwei Phänomene werden häufig mit polymeren Materialien in Verbindung gebracht, die in FCH-Anwendungen verwendet werden: die *Permeation* von Wasserstoff durch die Materialien und die *Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften* der Polymere. Aus der Sicht der Materialien stellt die Wasserstoffspeicherung eine große Herausforderung dar. Die für die Wasserstoffspeicherung verwendeten Materialien müssen leicht sein, aber auch extrem hohen Drücken standhalten und dabei ihre Integrität bewahren. Es gibt mehrere unerwünschte Auswirkungen von Wasserstoff auf polymere Werkstoffe:

5. Begrenzung der Wasserstoffpermeation

Permeation ist ein inhärentes Phänomen für alle Gase, die mit Polymeren in Berührung kommen, und ist das Ergebnis der Auflösung und Diffusion von Wasserstoffgas in der Polymermatrix. Aufgrund der geringen Größe seiner Moleküle sind die Wasserstoffdiffusion und damit die Permeation verstärkt [3].

Nach SAE J2578 (2009) kann die Permeation für CGH₂-Systeme (compressed gas H₂) als Diffusion von Gas durch die Wände oder Zwischenräume eines Behälters, einer Rohrleitung oder eines Grenzflächenmaterials definiert werden [9]. Es ist erwähnenswert, dass Wasserstoff in atomarer Form Metalle durchdringt, während bei Polymeren die Permeation in molekularer Form erfolgt [10]. Derzeitige Speicherbehälter des Typs IV verwenden eine Polymerauskleidung, z. B. aus hochdichtem Polyethylen, die in der Regel mit Kohlenstofffasern umwickelt ist, die in eine Harzmatrix eingebettet sind. Es können auch andere Fasern wie Glas- oder Aramidfasern verwendet werden, aber die meisten Fahrzeugsysteme verwenden Kohlenstofffasern. Die Ummantelung des Behälters ist je nach Spannungsverteilung unterschiedlich dick. Für die meisten Fahrzeuganwendungen werden Behälter des Typs III oder IV verwendet.

6. Ein neuer Standard für die Kompatibilität von Polymer-Wasserstoff-Anwendungen

Heute fehlt es an Prüfverfahren zur Bewertung der Polymereigenschaften in Wasserstoffanwendungen, um die Robustheit der Konstruktion zu bestimmen. Die

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

Polymerverträglichkeit sollte auf Materialebene erfolgen. Eine neue Norm mit der Bezeichnung "CHMC 2 - Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications - Polymers" wurde erstellt und (August 2019) von ANSI / CSA veröffentlicht [15]. Die Ergebnisse dieser Tests sollen einen grundlegenden Vergleich der Leistung von Polymermaterialien in Anwendungen mit komprimiertem Wasserstoff ermöglichen. Es wird eine Liste mit vorrangigen Tests vorgeschlagen. Der erste ist die Wasserstoffpermeation, bei der es darum geht, zu zeigen, ob das Polymer nicht in der Lage ist, Wasserstoff durch das Material zu leiten. Der zweite ist die physikalische Stabilität, um zu prüfen, ob das Polymer nicht in der Lage ist, seine Abmessungen (Aufquellen oder Schrumpfen) und/oder seine Masse beizubehalten. Bei der dritten Prüfung handelt es sich um einen schnellen Zyklustest, bei dem es um den Materialabbau (Extrusion, Risse oder Blasen) aufgrund der Wasserstoffeinwirkung geht. Es wurden spezielle Tests ausgewählt, um die Veränderungen der Polymereigenschaften zu verfolgen und zu prüfen, ob das Material nicht in der Lage ist, die mechanischen Eigenschaften für Design und Kompression beizubehalten. Ein Test ist rheologischer Natur. Ein dynamischer Reibungsverschleiß wird durchgeführt, um festzustellen, ob das Polymer nicht in der Lage ist, die Grenzflächenabdichtung und das Design mit der Gegenfläche aufrechtzuerhalten. Der letzte kritische Test ist der Test der Materialverunreinigung, bei dem es um die Freisetzung von Bestandteilen geht, die eine Verunreinigung des Wasserstoffs verursachen.

Danksagung

Das HyResponse-Projekt wird anerkannt, da die hier vorgestellten Materialien auf der Grundlage der ursprünglichen HyResponse-Vorlesungen erweitert wurden.

Referenzen

1. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Verfügbar unter: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/6.11.20].
2. H2 Incidents, H2 Incident Reporting and Lessons Learned (Datenbank). Verfügbar unter: <http://www.h2incidents.org/> [Zugriff am 06.11.20].
3. Barthelemy, H. (2011). Wasserstoffspeichertechnologien, Kompatibilität von Materialien mit Wasserstoff. Lehrmaterialien der Joint European Summer School für Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie. August 2011, Viterbo, Italien.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 - Hydrogen in Metals. Physical Metallurgy (Fifth Edition): 2597-2705.
5. Barthelemy, H. (2006). Kompatibilität von metallischen Werkstoffen mit Wasserstoff. Lehrmaterialien der 1stEuropean Summer School on Hydrogen Safety, 15-24 August 2006.

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

6. ISO/TR 15916 (2004). Grundlegende Überlegungen zur Sicherheit von Wasserstoffsystemen. Internationale Organisation für Normung. ISO Technisches Komitee 197 Wasserstofftechnologien. Internationale Organisation für Normung, Genf.
7. Husar, A., Serra, M., Kunusch, C. (2007). Beschreibung des Versagens einer Dichtung in einem 7-Zellen-PEMFC-Stapel. Journal of Power Sources, Vol. 169, S. 85-91.
8. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regionale Trends auf dem globalen Markt. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapur, 22. Oktober 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, Januar 2009.
10. Molkov, V. (2012). Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik, Teil I und Teil II. Verfügbar unter: www.bookboon.com, kostenloser Download E-Book.
11. Mitlitsky, F., Weisberg, AH. und Blake, M. (2000). Wasserstoffspeicherung in Fahrzeugen mit leichten Tanks. Lawrence Livermore National Laboratory. Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen program review, NREL/CP-570e28890, USA.
12. EU Nr. 406/2010, Verordnung der Kommission vom 26. April 2010 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 79/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen. Amtsblatt der Europäischen Union. Bd. 53, 18. Mai 2010. Verfügbar unter: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [Zugriff am 06.11.20].
13. Saffers, JB, Makarov, DV und Molkov, VV (2011). Modellierung und numerische Simulation der Ausbreitung von durchströmtem Wasserstoff in einer Garage mit adiabatischen Wänden und ruhender Luft. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36(3), pp. 2582-2588.
14. Adams, P, Bengaouer, A, Cariteau, B, Molkov, V und Venetsanos, AG (2011). Zulässige Wasserstoffpermeationsrate von Straßenfahrzeugen. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36, pp. 2742-2749.
15. CSA/ANSI CHMC 2, 1. Ausgabe, August 2019 - Prüfverfahren zur Bewertung der Materialverträglichkeit bei Druckwasserstoffanwendungen - Polymere.