



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 4

Slučitelnost vodíku s různými materiály

ÚROVEŇ I

Hasič

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň **Hasič** a vyšší.

Toto téma je k dispozici také na úrovních I–III.

Tato přednáška je součástí balíčku školicích materiálů s materiály na úrovních I–IV: Hasič, velitel posádky, velitel zásahu a důstojník specialista. Viz úvod k přednášce týkající se kompetencí a očekávaných výsledků studia

Poznámka: tyto materiály jsou majetkem konsorcia HyResponder a měly by být podle toho uváděny, výstupy HyResponse byly použity coby základ



Upozornění

Navzdory pečlivosti, která byla věnována přípravě tohoto dokumentu, platí následující odmítnutí odpovědnosti: informace v tomto dokumentu jsou poskytovány, jak stojí a leží, a jejich autoři neposkytují jakoukoli záruku, že tyto informace jsou vhodné pro jakýkoli konkrétní účel. Uživatel využívá tyto informace na vlastní nebezpečí a odpovědnost.

Dokument vyjadřuje pouze názory autorů. Společný podnik pro palivové články a vodík a Evropská unie nenesou žádnou odpovědnost za případné použití informací uvedených v tomto dokumentu.

Poděkování

Projekt byl financován Společným podnikem pro palivové články a vodík 2 na základě grantové dohody č. 875089. Společný podnik získává podporu z programu Evropské unie pro výzkum a inovace Horizont 2020 a z Velké Británie, Francie, Rakouska, Belgie, Španělska, Německa, Itálie, Česka, Švýcarska a Norska.

Souhrn

Tato přednáška poskytuje informace o interakci vodíku s různými typy materiálů a i permeaci vodíku, které jsou mimořádně důležité pro technologie jeho skladování. Ačkoli vodík je nekorozivní plyn, reakce vodíku s některými kovy při vysoké teplotě může vytvářet korozivní hydridy, které pak vytvářejí v kovové mřížce plynové bubliny, tzv. puchýře. Při nízkých teplotách se některé kovy mohou stát křehčími v důsledku změny z tvárných na křehké. Tento proces se nazývá křehnutí chladem. Interakce vodíku s polymery může také vést k bobtnání, tvorbě puchýřů a poškození polymeru, což zvyšuje rychlost prostupu vodíku polymerní maticí. Rychlost prostupu vodíku kovovými nádobami (tj. typu I a II) nebo nádobami s kovovými vložkami (tj. typ III) je zanedbatelná. Rychlost prostupu vodíku zásobníky typu IV však musí být správně regulována na velmi nízkou hodnotu, aby koncentrace vodíku nedosáhla LFL vodíku ve vzduchu (4,0 % obj.).

Klíčová slova

Vodíková křehkost, kov, polymer, puchýře, vstup vodíku, zmírňování následků

Obsah

Souhrn.....	3
Klíčová slova	3
1. Cílové publikum	5
1.1 Popis úlohy: Hasič.....	5
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Hasič	5
1.3 Předchozí učení: Hasič	5
2. Úvod a cíle.....	6
3. Interakce vodíku s kovy.....	6
4. Interakce vodíku s polymerními materiály	7
5. Omezení prostupování vodíku	8
6. Nová norma pro slučitelnost vodíkových aplikací s polymerními materiály	8
Poděkování	9
Literatura a odkazy	9

1. Cílové publikum

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro ÚROVEŇ 1: Hasič. K dispozici jsou také přednášky na úrovních II, III a IV: velitel posádky, velitel zásahu a důstojník specialista.

Níže je uveden popis úlohy, úrovně odborné způsobilosti a očekávané znalosti na úrovni velitele posádky.

1.1 Popis úlohy: Hasič

Hasič je zodpovědný a očekává se, že bude schopen bezpečně provádět zásahy v osobních ochranných prostředcích, včetně dýchacích přístrojů, za použití poskytnutého vybavení, jako jsou vozidla, žebříky, hadice, hasicí přístroje, komunikační a záchranné prostředky, a to za každých klimatických podmínek, v oblastech a v nouzových situacích, u nichž lze důvodně předpokládat, že vyžadují zásah.

1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Hasič

Školení v bezpečném a správném používání OOP, BA a dalšího vybavení, které se očekává, musí být podpořeno odpovídajícími znalostmi a praxí. Chování, které zajistí bezpečnost hasiče a bezpečnost ostatních kolegů, by mělo být popsáno ve standardních operačních postupech (SOP). Je vyžadována praktická schopnost dynamicky vyhodnocovat rizika pro vlastní bezpečnost a bezpečnost ostatních.

1.3 Předchozí učení: Hasič

EQF 2 Základní faktické znalosti v oboru práce nebo studia. Základní kognitivní a praktické dovednosti potřebné k využívání relevantních informací při plnění úkolů a řešení běžných problémů s využitím jednoduchých pravidel a nástrojů. Práce nebo studium pod dohledem s určitou mírou samostatnosti.

2. Úvod a cíle

Téma interakce vodíku a jeho slučitelnosti s různými materiály je rozsáhlé. V této části přednášky se budeme zabývat dvěma různými aspekty: interakcí vodíku s kovovými a polymerními materiály, které se používají především na skladovací nádoby. Vzhledem k malé velikosti molekul a atomů vodíku může být vodík snadno absorbován různými materiály, včetně těch, které se používají k jeho skladování. To následně vede ke zhoršení mechanických vlastností materiálů, což může vést k nežádoucím únikům vodíku a narušení konstrukce.

Cílem přednášky je poskytnout členům zasahujících jednotek dostatečné znalosti pro přijímání vhodných rozhodnutí. Interakce vodíku s materiály se týká všech aplikací FCH. Materiály používané pro skladování jsou však kromě slučitelnosti s vodíkem často vystaveny vysokým tlakům, nízkým teplotám a cyklickému nebo statickému zatěžování. Dle toho je třeba materiály vybírat. Výběrem materiálů slučitelných s vodíkem se zabývají normy ISO platné pro technologie FCH (podrobnější informace o příslušných RCS v přednášce „Zákony, předpisy a normy pro členy zásahových jednotek“ projektu HyResponse, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

„Vodík má nízkou viskozitu a malé atomy, které mohou být absorbovány do materiálů. Tyto vlastnosti mohou způsobit únik vodíku a křehnutí některých materiálů, které mohou vést k narušení konstrukce skladovací nádoby“ [1]. Mechanická degradace konstrukčních materiálů vlivem vodíku je závažným problémem a způsobila mnoho havárií a nehod při výrobě, skladování, přepravě a používání vodíku [2]. Pro bezpečnost systémů skladování vodíku je zásadní správný výběr vhodných materiálů na jednotlivé komponenty. To se vztahuje na potrubí, stěny skladovacích nádob, plnicích přípojek, ventilů, armatur atd. Němý film natočený v 50. letech 20. století na univerzitě v Delftu ilustruje, jak v oceli v místech defektů a na dalších místech vznikají bubliny vodíku (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Na konci této přednášky budou členové zásahové jednotky schopni:

- vysvětlit mechanismy interakce vodíku s kovovými a polymerními materiály,
- stanovit vliv vodíkového křehnutí na bezpečnost systémů pro skladování vodíku,
- vymezit jev prostupování vodíku,
- uvést bezpečnou míru prostupování vodíku u vodíkových nádrží v osobních automobilech a autobusech.

3. Interakce vodíku s kovy

Slučitelnost vodíku s kovy je ovlivněna chemickými interakcemi a fyzikálními vlivy, mezi které se řadí:

- Koroze: suchá koroze (při vysokých teplotách, *vodíkový atak*); mokrá koroze (nejčastější, způsobená vlhkostí); koroze způsobená nečistotami v plynu.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

- Vodíková křehkost (HE).
- Křehnutí při nízkých teplotách („křehnutí chladem“).
- Prudké reakce (např. zapálení).

Úroveň procesu HE ovlivňuje celá řada faktorů [5]:

- Materiál:
 - Mikrostruktura
 - Chemické složení
 - Tepelné zpracování a mechanické vlastnosti
 - Svařování
 - Zpracování zastudena (deformační zpevnění)
 - Inkluze nekovových prvků
- Prostředí:
 - Čistota vodíku
 - Parciální tlak vodíku
 - Teplota
 - Napětí a deformace
 - Doba expozice
- Konstrukce a povrchové podmínky:
 - Úroveň pnutí
 - Koncentrace pnutí
 - Povrchové vady

4. Interakce vodíku s polymerními materiály

Jak již bylo zmíněno, polymerní materiály se stále častěji používají na vložky a obaly nádob na skladování vodíku. Na obaly kompozitních nádrží (typy III a IV) lze použít skleněná, aramidová nebo uhlíková vlákna [3]. Tato vlákna vynikají modulem pružnosti v tahu, pevností v tahu a elongací [3]. Polymery jsou v některých palivových člancích použity také jako materiál na membrány. Přečtěte si prosím o havárii, ke které došlo na PEM FC [7]. Dva jevy, které jsou často spojeny s polymerními materiály používanými v aplikacích FCH: *pronikání* vodíku skrz materiály a *degradace mechanických vlastností* polymerů. Skladování vodíku je z hlediska použitých materiálů značně problematické. Materiály používané pro skladování vodíku musí

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

být lehké, ale zároveň by měly být schopné odolávat extrémně vysokým tlakům a zachovat si svoji integritu. Vodík působí na polymerní materiály několika nežádoucími vlivy:

5. Omezení prostupování vodíku

Prostupování je jev vlastní všem plynům, které jsou ve styku s polymery, a je výsledkem rozpouštění a difuze plynného vodíku v matici polymerního materiálu. Vzhledem k malé velikosti jeho molekul se zvyšuje difúze vodíku, a tím i jeho prostupování [3].

Podle normy SAE J2578 (2009) lze prostupování vodíku v systémech CGH₂ definovat jako difúzi plynu stěnami nebo póry nádoby, potrubí nebo materiálu [9]. Je třeba poznamenat, že vodík v atomární formě prostupuje kovy, zatímco u polymerů dochází k prostupování vodíku v molekulární formě [10]. Současné zásobníky typu IV používají polymerní vložku, například z vysokohustotního polyethylenu, obvykle obalenou uhlíkovými vlákny uloženými v pryskyřičné matici. Mohou se používat i jiná vlákna, například skleněná nebo aramidová, ale většina automobilových systémů používá uhlíková vlákna. Tloušťka obalu kolem nádoby se liší v závislosti na rozložení pnutí. Nádoby typu III nebo IV se používají ve většině aplikací v automobilovém průmyslu.

6. Nová norma pro slučitelnost vodíkových aplikací s polymerními materiály

V současné době chybí zkušební metody pro posouzení odolnosti konstrukce a vlastností polymerů ve vodíkových aplikacích. Slučitelnost polymerů by měla být na úrovni materiálu. Byla sestavena nová norma s názvem „CHMC 2 – Zkušební metody pro posuzování slučitelnosti materiálů v aplikacích se stlačeným vodíkem – polymery“. Normu vydala organizace ANSI / CSA (srpen 2019) [15]. Výsledky zkoušek mají poskytnout základní porovnání vlastností polymerních materiálů v aplikacích využívajících stlačený vodík. Norma předkládá seznam prioritních zkoušek. První z nich je prostupnost vodíku, kdy se zkouší, zda a do jaké míry je polymer schopen zadržet vodík v materiálu. Druhou zkouškou je fyzikální stabilita, která zjišťuje, nakolik je polymer schopen zachovat své rozměry (bobtnání nebo smršťování) a/nebo hmotnost. Třetí zkouška je rychlá cyklická zkouška, při níž se testuje degradace materiálu (extruze, pukliny nebo puchýře) v důsledku působení vodíku. Byly vybrány speciální zkoušky, které sledují změny vlastností polymeru a ověřují, zda si materiál dokáže zachovat mechanické vlastnosti z hlediska konstrukce a komprese. Zkouška je reologická. Pokud polymer není schopen zachovat těsnost rozhraní a konstrukci s krycím povrchem, dochází k dynamickému opotřebení třením. Poslední kritickou zkouškou je zkouška kontaminace materiálem, při níž se zkoumá uvolňování složek materiálu způsobující kontaminaci vodíku.

Poděkování

Projekt HyResponse je všeobecně uznáván, protože zde prezentované materiály staví na původní sérii přednášek HyResponse.

Literatura a odkazy

1. Úvod do problematiky vodíku pro stavební úřady, Ministerstvo energetiky USA, Washington DC. K dispozici na adrese: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [přístup k datu 06.11.2020].
2. Havárie H₂, Hlášení havárií H₂ a Poučení (databáze). K dispozici na adrese: <http://www.h2incidents.org/> [přístup k datu 06.11.2020].
3. Barthelemy, H (2011). Technologie skladování vodíku, slučitelnost materiálů s vodíkem. Výukové materiály Společné evropské letní školy pro palivové články a vodíkovou technologii. Srpen 2011, Viterbo, Itálie.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 – Vodík v kovech. Fyzikální metalurgie (páté vydání): 2597–2705.
5. Barthelemy, H (2006). Slučitelnost kovových materiálů s vodíkem. Výukové materiály 1. evropské letní školy o bezpečnosti vodíku, 15.–24. srpna 2006.
6. ISO/TR 15916 (2004). Základní hlediska bezpečnosti vodíkových systémů. Mezinárodní organizace pro normalizaci. Technická komise ISO 197, Vodíkové technologie. Mezinárodní organizace pro normalizaci, Ženeva.
7. Husar, A, Serra, M, Kunusch, C. (2007). Popis selhání těsnění v 7čláňkovém zásobníku PEMFC. Časopis o energetických zdrojích Journal of Power Sources, svazek 169, s. 85–91.
8. Mafeld, A. (2015). CPV: Regionální trendy na světovém trhu. JEC Asia: Fórum o kompozitních tlakových nádobách. Singapur, 22. října 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technická informační zpráva o palivových systémech pro vozidla s palivovými články a jiná vozidla na vodík, SAE International, Detroit, Michigan, USA, leden 2009.
10. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering (Základy bezpečnostního vodíkového inženýrství), části I a II. K dispozici na adrese: www.bookboon.com, e-kniha k bezplatnému stažení.
11. Mitlitsky, F, Weisberg, AH a Blake, M (2000). Skladování vodíku v dopravních prostředcích pomocí lehkých nádrží. Národní laboratoř Lawrence Livermora. Sborník příspěvků ze symposia Vodík DOE 2000 v USA, NREL/CP-570e28890, USA.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

12. Nařízení Komise (EU) č. 406/2010 ze dne 26. dubna 2010, kterým se provádí nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 79/2009 o schvalování typu vozidel na vodíkový pohon. Úřední věstník Evropské unie. Svazek 53, 18. května 2010. K dispozici na adrese: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [přístup k datu 06.11.2020].
13. Saffers, JB, Makarov, DV a Molkov, VV (2011). Modelování a numerická simulace prostupování a šíření vodíku v garáži s adiabatickými stěnami a nehybným vzduchem. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 36(3), s. 2582–2588.
14. Adams, P, Bengaouer, A, Cariteau, B, Molkov, V a Venetsanos, AG (2011). Přípustná míra prostupování vodíku ze silničních vozidel. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 36, s. 2742–2749.
15. CSA/ANSI CHMC 2, 1. vydání, srpen 2019 – Zkušební metody pro posuzování slučitelnosti materiálů v aplikacích se stlačeným vodíkem – polymery.