



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 4

Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

STUFE II

Gruppenführer/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an die Ebene des/der
Gruppenführer/in (Kommandant/in).

Dieses Thema wird auch auf den Stufen I, III und IV angeboten.

Diese Lektion ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufe 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 Verwendung der in diesem Dokument 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: Gruppenführer/in	5
1.2 Kompetenzstufe: Gruppenführer/in.....	5
1.3 Frühere Erfahrungen: Gruppenführer/in	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen	6
4. Wechselwirkung von Wasserstoff mit polymeren Werkstoffen	10
5. Begrenzung der Wasserstoffpermeation.....	11
6. Ein neuer Standard für die Kompatibilität von Polymer-Wasserstoff-Anwendungen.....	14
Danksagung	14
Referenzen.....	14

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Gruppenführers. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen I, III und IV: Feuerwehrmann, Einsatzleiter und Experte.

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Gruppenführer/in

Gruppenführer/in sind für den taktischen Einsatz von Feuerwehrteams verantwortlich, die unter bestimmten Anweisungen auf der Grundlage von Standardarbeitsanweisungen und vor Ort gesammelten Informationen bestimmte Aufgaben übernehmen, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen, z. B. Suchen und Retten, Löschen und Eindämmen von Bränden, Freilegen und Bergen.

1.2 Kompetenzstufe: Gruppenführer/in

Eine taktische Entscheidungsfähigkeit, die auf Wissen, Fertigkeiten und beruht, mit Verhalten um die Entscheidungsfindung unter schnell wechselnden Bedingungen zu unterstützen. Gestützt auf operatives Lernen und die Fähigkeit, Standardarbeitsanweisungen zu interpretieren und erforderlichenfalls zu ändern, zuvor erworbene und am Einsatzort erhaltene Informationen zu nutzen, wird vom Besatzungskommandanten erwartet, dass er taktische Operationen entwickelt und leitet, nachdem er den Notfall bewertet, Prioritäten festgelegt und erforderliche zusätzliche Unterstützung angefordert hat.

1.3 Frühere Erfahrungen: Gruppenführer/in

EQR 4 Theoretisches und faktisches Wissen in einem breiten Kontext innerhalb eines Arbeits- oder Studienbereichs. Eine Reihe von kognitiven und praktischen Fertigkeiten, die erforderlich sind, um Lösungen für spezifische Probleme in einem Arbeits- oder Studienbereich zu finden. Selbstmanagement im Rahmen von Arbeits- oder Studienkontexten, die in der Regel vorhersehbar sind, sich aber ändern können; Beaufsichtigung der Routinearbeit anderer, wobei eine gewisse Verantwortung für die Bewertung und Verbesserung von Arbeits- oder Studienaktivitäten übernommen wird.

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

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

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

3. Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen

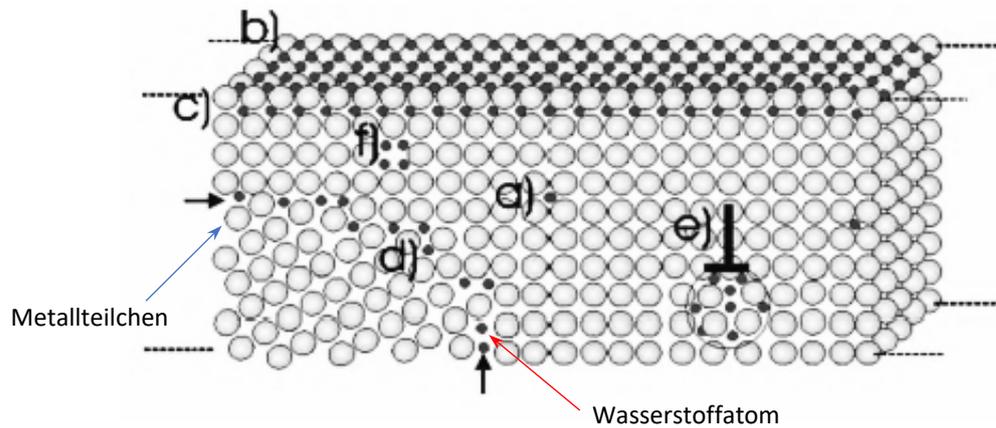
Die Verträglichkeit von Wasserstoff mit Metallen wird durch chemische Wechselwirkungen und physikalische Effekte beeinflusst, zu denen auch die folgenden gehören

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

- 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).

Bei der Trockenkorrosion handelt es sich um eine chemische Reaktion zwischen einem trockenen Gas und einem Metall, die letztendlich zu einer Verringerung der Wandstärke eines Zylinders führen kann [3]. Diese Art der Korrosion ist nicht sehr häufig, da ihre Geschwindigkeit bei Umgebungstemperatur sehr gering ist. Bei hohen Temperaturen kann Wasserstoff jedoch mit einigen Metallen reagieren und zum Beispiel Hydride bilden. Im Allgemeinen kann in einem Wasserstoffspeicher nach dem Eintritt von Wasser Nasskorrosion auftreten. Bitte beachten Sie, dass Wasserstoff ein nicht korrosives Gas ist und selbst unter feuchten Bedingungen diese Art von Korrosion nicht verursachen kann. Bei niedrigen Temperaturen können einige Metalle spröder werden. Dies ist auf einen Wechsel von duktilem zu sprödem Verhalten zurückzuführen, wenn die Temperatur unter einer "Null-Duktilitäts"-Temperatur liegt, die manchmal wesentlich höher ist als die des Kryogens. Dies stellt ein Problem für Anlagen dar, die periodischen Temperaturzyklen ausgesetzt sind. Mehrere Unfälle mit einem kryogenen Lagertank wurden durch Kaltversprödung verursacht.

Die Phänomene der Wasserstoffversprödung (HE) und des Wasserstoffangriffs werden im Folgenden ausführlicher behandelt. Versprödung ist ein Prozess, bei dem verschiedene Metalle, vor allem hochfeste Stähle, spröde werden (d. h. ihre Duktilität verlieren) und reißen, nachdem sie Wasserstoff ausgesetzt wurden [1]. Er wird durch das Eindringen von molekularem oder atomarem Wasserstoff in das Metallgitter verursacht. Er tritt bei relativ niedrigen Temperaturen auf (z. B. bei Raumtemperatur). Der Wasserstoffangriff erfolgt bei höheren Temperaturen, über 200 °C. Der genaue Mechanismus von HE ist nicht klar. Es werden mehrere Mechanismen vorgeschlagen, wie in Abbildung 1 dargestellt: (a) Bildung einer Wasserstofflösung in einem Metallgitter; (b) Wasserstoffadsorption an der Oberfläche und (c) an der Unterseite eines Metalls; (d, e, f) Wasserstoffakkumulation in Strukturdefekten wie Korngrenzen und Leerstellenversetzungen. Außerdem kann Wasserstoff innerhalb eines Metallgitters Verbindungen wie Metallhydride oder Methan bilden [4].



Quelle: Kirchheim^e und Pundt (2014) [4]

Abbildung 1. Vorgeschlagene Wege für das Eindringen von Wasserstoff in Metall/Metalldefekte.

Hochfeste Stähle reagieren am empfindlichsten auf die HE. Zu den Quellen für HE gehören:

- Einige Verfahren der Stahlherstellung wie Schweißen, Galvanisieren, Beizen usw.
- Wasserstoff, der als Nebenprodukt der Nasskorrosion eines Metalls entsteht.
- Metalloberflächenbehandlungen (z. B. Kathodenschutz von Metall gegen Korrosion).
- Adsorption an einer Metalloberfläche.

HE wird wie folgt kategorisiert [5]:

- Umwelt-HE - tritt auf, wenn ein Material einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt ist, z. B. in Lagertanks.
- Interne reversible HE - tritt auf, wenn Wasserstoff während der Verarbeitung in ein Metall eindringt. Diese Art von HE kann zu einem strukturellen Versagen eines Materials führen, das zuvor noch nie Wasserstoff ausgesetzt war.
- Wasserstoffreaktionsversprödung - tritt bei höheren Temperaturen auf, wenn Wasserstoff chemisch mit einem Bestandteil eines Metalls reagiert und dabei ein neues Gefügeelement oder eine neue Phase wie z. B. ein Hydrid bildet oder Gasblasen erzeugt, die auch als *Blasenbildung* bezeichnet werden (siehe Abbildung 2).

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

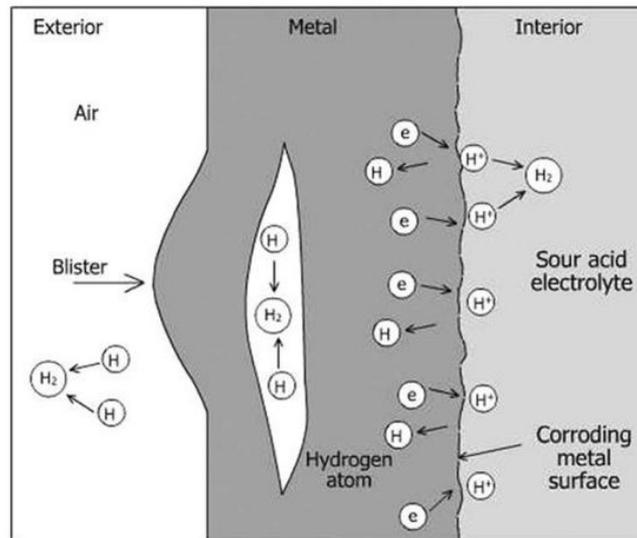


Abbildung 2. Bildung einer Blase durch Wasserstoffversprödung

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
 - Aussetzungsdauer
- 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:

- (1) Eine *Quellung* von Polymeren, die durch Ab-/Adsorption eines Gases (oder einer Flüssigkeit) erfolgt.

Dies kann zu einer inakzeptablen Vergrößerung der Abmessungen von Bauteilen (insbesondere bei O-Ringen) oder zur Bildung von Rissen führen, die durch plötzliches Ausgasen bei Verringerung des Partialdrucks entstehen [8]. Das beträchtliche Ausmaß der Quellung kann durch das "Auslaugen" von Weichmachern und Füllstoffen, die häufig in Polymerwerkstoffen verwendet werden, verschleiert werden. Andere wichtige Auswirkungen wie Änderungen der mechanischen Festigkeit und Härte eines Polymers sollten ebenfalls berücksichtigt werden. Gemäß den Normen wird eine Quellung von mehr als 15 % unter normalen Betriebsbedingungen mit "NR" (nicht empfohlen) gekennzeichnet; eine geringere Quellung wird mit "A" (akzeptabel) gekennzeichnet, sofern andere Risiken akzeptabel sind. Wasserstoffgas unter Druck kann zu einer Quellung verschiedener Polymere führen, die in Auskleidungen von Tanks verwendet werden.

- (2) Eine *Blasenbildung* bei Polymeren, die auftritt, wenn sich eine große Menge an Wasserstoff auflöst.

Relativ große Mengen Wasserstoff können sich in einem polymeren Material auflösen, so dass ein Polymer, das Wasserstoff ausgesetzt ist, nicht nur aufquellen, sondern auch eine *Blasenbildung* verursachen kann, ähnlich wie in Abbildung 2 dargestellt.

- (3) Eine *Verschlechterung* der Polymere aufgrund von *Wasserstoffverunreinigungen*.

Wenn gasförmiger Wasserstoff bestimmte *Verunreinigungen* enthält, die mit den Polymerwerkstoffen nicht kompatibel sind, kann dies zu einer Verschlechterung der

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

mechanischen Eigenschaften und schließlich zum Bruch eines Bauteils führen. Dieses Risiko sollte in Abhängigkeit von der Wasserstoffquelle berücksichtigt werden.

(4) *Es besteht Brandgefahr.*

Wasserstoff ist ein brennbares Gas, und im Falle eines Brandes entzünden sich polymere Werkstoffe relativ leicht. Infolgedessen zersetzen sich die Materialien und die mechanische Festigkeit nimmt erheblich ab, was schließlich zu einem Bruch führen kann. Tanks des Typs III und IV können einem Feuer in der Regel nicht länger als 6 bis 12 Minuten standhalten. Aus diesem Grund sind die Tanks in der Regel mit PRDs (pressure relief devices) ausgestattet, die den Wasserstoff innerhalb dieser Zeit ablassen können, was zu lang anhaltenden Bränden führt.

(5) *Permeation von Wasserstoff.*

Barthelemy [3] stellte fest, dass die Permeation von Wasserstoff durch die polymere Auskleidung eines der Hauptprobleme bei Wasserstoff-Hochdruckbehältern zusammen mit dem HE ist.

Generell,

- je mehr die Polymerdichte zunimmt, desto mehr nimmt die Permeation ab,
- je mehr die Kristallinität des Polymers zunimmt, desto mehr nimmt die Permeation ab.

Die Permeation wird im folgenden Abschnitt dieser Vorlesung behandelt.

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.

Permeation kann als langfristige, langsame Wasserstofffreisetzung aus einem CGH-System eingestuft werden. Die Beherrschung der Permeation ist seit langem als ein wichtiger Faktor bei der Entwicklung von Wasserstoffspeichertechnologien anerkannt [11]. Die Permeation aus

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

Wasserstofftanks an Bord ist ein Sicherheitsproblem für Gehäuse, da sich Wasserstoff über einen längeren Zeitraum ansammeln und ein entflammbares Gemisch mit Luft bilden kann. In geschlossenen Räumen ohne Belüftung kann der LFL-Wert von 4 Vol.-% Wasserstoff in Luft als Folge der Permeation über einen längeren Zeitraum erreicht werden. Um die Zeit bis zum Erreichen der LFL lokal, z. B. unter der Garagendecke, oder homogen in der gesamten Garage abschätzen zu können, ist es wichtig zu wissen, wie sich der Wasserstoff in der Kabine verteilen wird.

Die Bildung eines entflammbaren Gemisches ist ein großes Sicherheitsrisiko bei der Verwendung von FCH-Systemen in Innenräumen. Es stellen sich zwei Sicherheitsfragen: *Wie sicher ist die Permeation von Wasserstoff durch eine Polymerauskleidung, die in einem On-Board-Speicher verwendet wird, und seine Ausbreitung in einer Garage? Reicht die natürliche Belüftung aus, um die potenzielle Gefahr der Bildung eines entflammbaren Wasserstoff-Luft-Gemisches auszuschließen?* Die Verteilung des permeierten Wasserstoffs in einem geschlossenen Raum wie der Garage, wenn die LFL von Wasserstoff in Luft (4 Vol.-%) erreicht ist, ist wichtig, um die *maximal zulässige Permeationsrate* für BZ-Fahrzeuge mit bordeigenem cGH₂-Tank zu definieren [10].

Eine CFD-Studie zur Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Wasserstoffausbreitung in einer garagenähnlichen Umschließung wurde ebenfalls durchgeführt [13]. Die numerischen Simulationen wurden auf der Grundlage eines originellen Ansatzes durchgeführt, bei dem ein Term der Wasserstoffmassenquelle in die Wasserstofferhaltungsgleichung in Kontrollvolumina rund um die Tankoberfläche eingeführt wurde. Das Permeationsleck wurde als eine volumetrische Freisetzung von Wasserstoff in einer dünnen Schicht von Kontrollvolumina um die Tankoberfläche von 1,87 m simuliert². CFD-Simulationen ergaben eine vernachlässigbare Schichtung des Wasserstoffs. Es wird gezeigt, dass die maximale Wasserstoffkonzentration in einem Gehäuse immer an der oberen Oberfläche des Tanks liegt und nie 100 Vol. Sowohl die analytische Analyse als auch die numerischen Simulationen haben gezeigt, dass sich die Beiträge von Diffusion und Auftrieb zum Wasserstofftransport von der Tankoberfläche innerhalb von einer Minute nach Beginn des Prozesses ausgleichen. Die quasistationären Bedingungen innerhalb des Behälters mit einer annähernd linearen Verteilung des Wasserstoffs von oben nach unten werden bei den betrachteten Permeationsraten in etwa 1 Stunde erreicht. Beispielsweise betrug die maximale Wasserstoffkonzentration zum Zeitpunkt von 133 Minuten an der Tankoberseite $8,2 \times 10^{-3}$ Vol.-% (Abbildung 3). Der beobachtete Unterschied in der Wasserstoffkonzentration zwischen Decke und Boden beträgt etwa 3×10^{-3} Vol.-%, und dieser Unterschied nimmt mit der Zeit ab. Beide Werte liegen deutlich unter dem LFL-Wert von 4 Vol.-%.

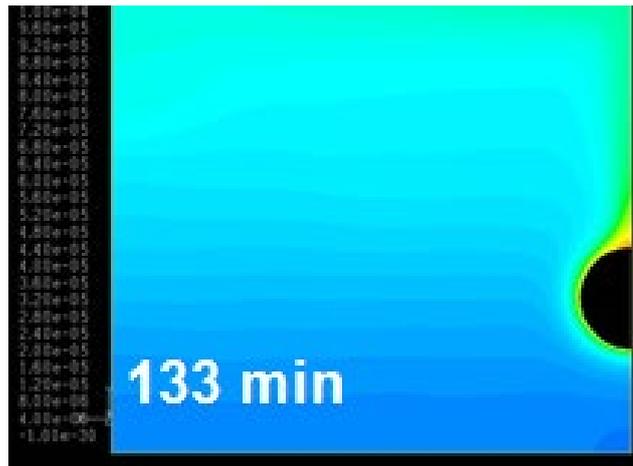


Abbildung 3. Eine Momentaufnahme der Wasserstoffausbreitung in einem garagenähnlichen Gehäuse aus [13].

Die Werte der maximal zulässigen Permeationsrate für einen Personenkraftwagen und einen Stadtbus werden berechnet und in Tabelle 1 dargestellt, wobei Folgendes berücksichtigt wird:

- Die Permeationsrate wird in NmL / h L Wasserkapazität angegeben.
- Es kann davon ausgegangen werden, dass sich der permeierte Wasserstoff homogen verteilt.
- Die ungünstigste natürliche Lüftungsrate für eine Wohngarage beträgt 0,03 Luftwechsel pro Stunde (ACH).
- Die maximal zulässige Wasserstoffkonzentration beträgt 1 Vol.-%, d.h. ¼ der LFL.
- Die maximale Langzeit-Materialtemperatur beträgt 55 °C.

Tabelle 1. Die berechneten sicheren Permeationsraten von Wasserstoff

Minimale Prüftemperatur (°C)	Maximal zulässige Permeationsrate (NmL/h L)	
	Personenkraftwagen	Stadtbus
15	6.0	3.7
20	8.0	5.0

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Permeationsraten würde die Wasserstoffdispersion in einer typischen Garage kein Problem darstellen. Diese zulässigen Permeationsraten sind durch das europäische Recht [12] geregelt. Anderswo werden andere Grenzwerte für die Wasserstoffpermeationsrate akzeptiert. Vergleichen Sie zum Beispiel die folgenden Werte:

- Japanisches Institut für Automobilforschung: **5 NmL / h L** (15 °C).
- Society of Automotive Engineers J2579, Ende der Lebensdauer, 55 °C: **150 NmL / min** und Fahrzeug.
- ISO/TS15869: 2009 am Ende der Lebensdauer (20 °C): **75 NmL / min** und Behälter.

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 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/ [Zugriff am 06.11.20].
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.

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

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.
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.