



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 4

Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

STUFE IV

Experte/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an **Experten/innen**.

Dieses Thema ist auch auf den Stufen I-III verfügbar.

Diese Lektion ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in (Kommantant), 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: Experte/in	5
1.2 Kompetenzniveau: Experte/in	5
1.3 Vorbildung: Experte/in.....	5
2. Einleitung und Ziele	6
3. Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metallen	7
4. Wechselwirkung von Wasserstoff mit polymeren Werkstoffen	12
5. Begrenzung der Wasserstoffpermeation.....	13
6. Ein neuer Standard für die Kompatibilität von Polymer-Wasserstoff-Anwendungen	17
Danksagung.....	18
Referenzen.....	18

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Experten und höher. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen I - III: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in und Einsatzleiter/in.

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in

Experten/innen unterstützen den Einsatzleiter mit Ratschlägen und durch die Leitung und Beaufsichtigung von technischen Einsätzen, die den Einsatz von Wissen, Fähigkeiten oder Ausrüstung in Bezug auf ein bestimmtes Risiko oder eine bestimmte Einsatzfähigkeit erfordern. Typische Vorfälle betreffen gefährliche Stoffe, Transportfahrzeuge, klimatische Ereignisse, strukturelle und andere bauliche Mängel sowie die Logistik von Notfallmaßnahmen.

1.2 Kompetenzniveau: Experte/in

Ein wissenschaftliches, technisches und empirisches Fundament im Fachgebiet mit der durch Erfahrung erweiterten Fähigkeit, diese Informationen und Kenntnisse in einer interpretierten und nützlichen Weise anzuwenden, um den Einsatzleiter und andere Einsatzkräfte unter der Leitung der Experten/innen in die Lage zu versetzen, wirksam und sicher auf die Notfallsituation zu reagieren.

1.3 Vorbildung: Experte/in

EQR 5 Umfassendes, spezialisiertes, faktisches und theoretisches Wissen in einem Arbeits- oder Studienbereich und ein Bewusstsein für die Grenzen dieses Wissens. Ein umfassendes Spektrum an kognitiven und praktischen Fähigkeiten, die erforderlich sind, um kreative Lösungen für abstrakte Probleme zu entwickeln. Ausübung von Management- und Aufsichtsfunktionen in Arbeits- oder Studienkontexten mit unvorhersehbaren Veränderungen; Überprüfung und Weiterentwicklung der eigenen Leistung und der Leistung anderer.

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

- 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

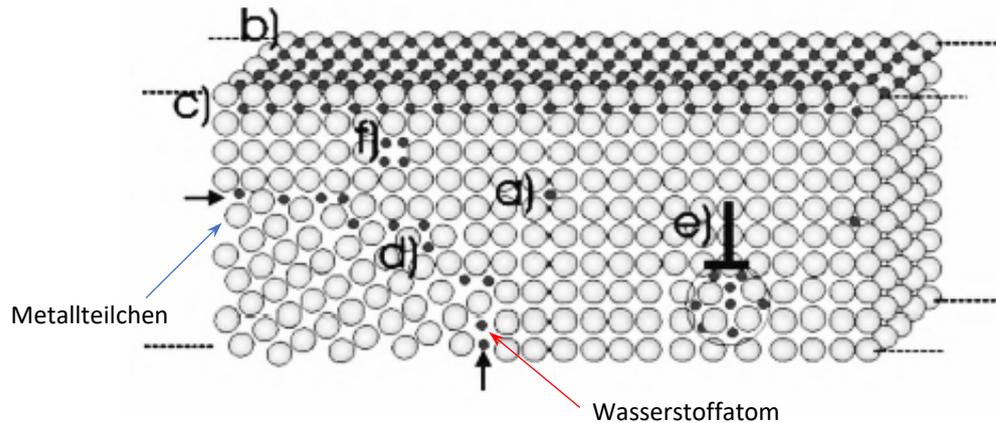
- Korrosion: Trockenkorrosion (bei hohen Temperaturen, *Wasserstoffangriff*); Nasskorrosion (am häufigsten, verursacht durch Feuchtigkeit); Korrosion durch Verunreinigungen in einem Gas.
- Wasserstoffversprödung (hydrogen embrittlement, HE).
- Versprödung bei niedrigen Temperaturen ("Kaltversprödung").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

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

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).

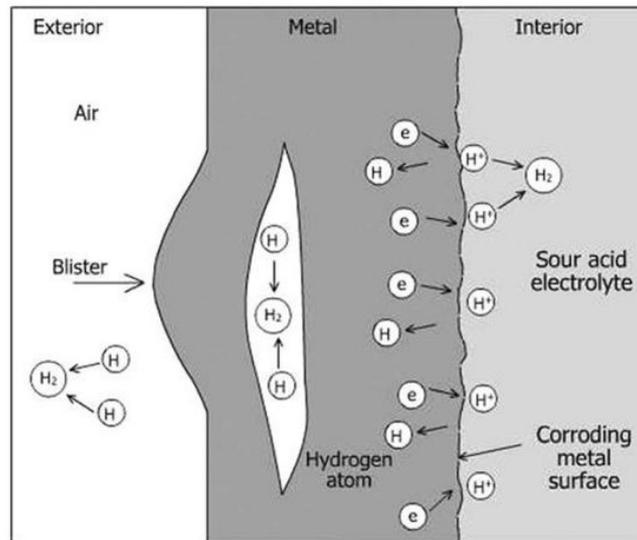


Abbildung 2. Bildung einer Blase durch Wasserstoffversprödung

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

Die Bewertung und Auswahl von Werkstoffen, die für den Einsatz in Wasserstoff geeignet sind, sollte lange vor ihrer Verwendung für FCH-Anwendungen erfolgen. Ein Werkstoff sollte

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

nur dann verwendet werden, wenn die Daten vorliegen, die belegen, dass er für die geplanten Einsatzbedingungen geeignet ist. Im Zweifelsfall kann das Material einer HE-Anfälligkeitstestprüfung unterzogen werden (z. B. ISO 11114-4). Nach der Norm ISO/TR 15916: 2004 ist HE für jedes Metall möglich [6]. Einige Metalle können jedoch ohne jegliche Vorsichtsmaßnahmen verwendet werden. Zum Beispiel Messing und Kupferlegierungen (z. B. Berylliumkupfer CuBe); Aluminium und seine Legierungen. Zu den Metallen, die sehr empfindlich auf HE reagieren, gehören dagegen: Nickel und hochgradig nickelhaltige Legierungen sowie Titan und seine Legierungen. Bei Stählen kann die Anfälligkeit für HE von mehreren der oben genannten Faktoren abhängen. Viele Materialien können unter kontrollierten Bedingungen (z. B. begrenzte Spannung, keine Oberflächenfehler usw.) sicher verwendet werden [6].

Wie bereits erwähnt, führt eine unzureichende Auswahl von Materialien zu Zwischenfällen oder schweren Unfällen. Wenn ein Material durch HE beeinträchtigt wird, kann es bei Belastung vorzeitig und manchmal auf katastrophale Weise versagen. Es gibt mehrere Beispiele für Unfälle im Zusammenhang mit einer falschen Werkstoffauswahl [2].

(1) Ein Rohrbruch in einer Wasserstoffproduktionsanlage.

Der Vorfall ereignete sich im Jahr 1996. Ein Rohrbruch ereignete sich in einem Dampf-Methan-Reformer (steam methane reformer, SMR), der Wasserstoff produziert und Dampf exportiert. Der Bruch ereignete sich in einem Rohr aus Edelstahl (stainless steel, SS) mit einem Durchmesser von 24 Zoll, das dazu diente, den Prozessgasstrom während des Anfahrens am Hochtemperatur-Shift-Konverter (high temperature shift, HTS) vorbeizuführen. Als das Rohr brach, strömte Prozessgas, das sich in der Prozessausrüstung vor und hinter der Bruchstelle befand, in den Hof der SMR-Anlage. Das entweichende Prozessgas war ein Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Dampf und Methan mit einer Temperatur von 38 bar und 343 °C. Das austretende Hochdruckgas verursachte eine Energiefreisetzung und einen anschließenden Brand. Das Feuer konnte auf die SMR-Anlage begrenzt werden, aber die Ausrüstung in der Nähe des Rohrbruchs wurde beschädigt. Das verteilte Kontrollsystem (distributed control system, DCS) der SMR-Anlage funktionierte ordnungsgemäß und schaltete den Prozess automatisch ab, wodurch die Menge des austretenden Prozessgases begrenzt wurde. Die örtliche Feuerwehr war innerhalb weniger Minuten nach dem Vorfall vor Ort und löschte das Feuer innerhalb von 10 Minuten. Es gab keine Verletzten und es wurden keine akut gefährlichen Stoffe freigesetzt, die unter den Risikomanagement-Präventionsplan (risk management prevention plan, RMPP), die CERCLA-Verordnung der EPA und die SARA-Vorschriften des Titels III fallen [2].

Die metallurgische Untersuchung des ausgefallenen Rohrsegments ergab Risse im Inneren des Rohrs. Die Risse waren das Ergebnis von Spannungsrisskorrosion (stress corrosion cracking, SCC) von Edelstahl, verursacht durch das Vorhandensein von Lauge (Kaliumhydroxid). Die wahrscheinlichste Quelle für die Lauge waren geringe Mengen Kaliumpromotor, der normalerweise im SMR-Katalysator enthalten ist. Der Abschnitt der HTS-Bypass-Rohrleitung,

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

in dem der Bruch auftrat, war normalerweise kühl und nicht fließend. Die Auslegung der Rohrleitung ermöglichte es, dass sich das aus dem Prozessgasstrom kondensierte Wasser und Kaliumhydroxid an einem Tiefpunkt sammelte. Das SS-Konstruktionsmaterial der Bypass-Rohrleitung war anfällig für SCC durch die konzentrierte Lauge, die sich in der Bypass-Rohrleitung sammelte. Die Unverträglichkeit der Materialien war eine der Ursachen für den Vorfall. Infolgedessen wurde das ausgefallene 24-Zoll-SS-Rohr durch ein Rohr aus einer 1-1/4 Cr 1/2 Mo-Legierung ersetzt, das korrosionsbeständig gegen SCC ist. Ein überarbeitetes HTS-Bypass-Rohrleitungssystem wurde installiert, um die gefährlichen Bedingungen, die zum Ausfall führten, zu vermeiden. Eine detaillierte Überprüfung und Bewertung aller Konstruktionsmaterialien im Prozessgassystem der Wasserstoffanlage führte zum präventiven Austausch mehrerer anderer Rohrleitungen und Ausrüstungsgegenstände im SMR-Prozess gegen 1-1/4 Cr 1/2 Mo [<https://h2tools.org/lessons/pipe-failure-hydrogen-production-plant>].

(2) Eine Wasserstoffgasexplosion, die durch den Bruch einer externen Gasleitung in einer Testanlage für Weltraumraketen verursacht wurde.

Am 16. Mai 1991 ereignete sich ein Zwischenfall in einem Labor in Kakuda, Miyagi, Japan. Eine Explosion ereignete sich an der Testanlage eines Treibstoffzufuhrsystems für ein Raketentriebwerk. Während der Prüfung eines 42 MPa Hochdruck-Wasserstoffgasdurchflusssystemes wurde ein Auslass der Abgasleitung beschädigt; Wasserstoff flog heraus und explodierte. Die Ursache dieses Unfalls war offenbar eine Beschädigung des Auslasses der Abgasleitung durch thermische Belastung. Während des Tests strömte Hochdruckwasserstoff, der nicht im Brenner (einem Gasgenerator), sondern in einem Schalldämpferturm verbrannte, nachdem er durch die Abgasleitung geflossen war. Diese Explosion wurde durch die Beschädigung dieses Kanals verursacht" [<http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200114.html>]. Der Hauptgrund für diesen Unfall ist die Versprödung der Nickellegierung, aus der die Abgasleitung geschweißt ist, nach 132 Versuchen mit Hochdruck- und Hochtemperatur-Wasserstoffverbrennung über 5 Jahre hinweg.

Maßnahmen zur Eindämmung von HE- und Wasserstoffangriffen sind:

- Verringerung der Korrosionsrate (Verwendung von Inhibitoren oder Oberflächenbeschichtungen).
- Trockene Bedingungen während des Schweißvorgangs.
- Verwendung eines reinen Gases.
- Verwendung eines sauberen Stahls (desoxidiert).
- Auswahl der Werkstoffe (Zusatz von Vanadium (V) zu ferritischen Stählen; Seltene Erden zu ferritischen Stählen; Nickel, Kohlenstoff und Mangan zu austenitischen Stählen).
- Legierung mit Chrom, Molybdän, Wolfram.

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

- Wärmebehandlung (Backen) zur Entfernung des absorbierten Wasserstoffs.
- Minimierung der Eigenspannungen [5].

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*.

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

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

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

Die *Permeationsrate* durch ein bestimmtes Material wird durch Gl. (1) beschrieben, wobei J , die Permeationsrate ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), T die Materialtemperatur (K), p_r der Reservoirdruck (MPa), l die Wanddicke des Reservoirs (m), P_0 der vorexponentielle Faktor oder Permeabilitätskoeffizient ($\text{mol m}^{-1}\text{MPa}^{-1/2}\text{s}^{-1}$) und E_0 - die Aktivierungsenergie (J mol^{-1}) ist:

$$J = P_0 \exp(-E_0 / RT) \frac{\sqrt{p_r}}{l} \quad (1)$$

Der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie hängen beide von der Art des Materials ab. Je höher der Speicherdruck ist, desto höher ist die Permeationsrate. Die Permeationsrate nimmt auch zu, wenn die Wandstärke verringert wird. Drei Hauptphänomene beeinflussen die Ausbreitung des permeierten Wasserstoffs: Auftrieb, Diffusion und Ventilation.

Bei metallischen Behältern (d. h. Typ I und Typ II) oder Behältern mit metallischer Auskleidung (d. h. Typ III) wird die Permeationsrate als vernachlässigbar angesehen. Bei Behältern mit polymeren Auskleidungen (d. h. Behältern des Typs IV) ist die Wasserstoffpermeation jedoch ein Problem. Beispielsweise hat Aluminium bei 293 K eine geringe Permeabilität von $2,84 \times 10^{-27} \text{mol m}^{-1}\text{MPa}^{-1/2}\text{s}^{-1}$, während ein Polymer wie Noryl eine Permeabilität von $5,55 \times 10^{-15} \text{mol m}^{-1}\text{MPa}^{-1/2}\text{s}$ aufweist⁻¹, d. h. 12 Größenordnungen mehr [10].

Die wirtschaftliche und technologische Tragfähigkeit von Wasserstofftanks an Bord hängt unter anderem von ihrer gravimetrischen und volumetrischen Kapazität ab, wie bereits in diesem Vortrag erwähnt. Die gravimetrische Kapazität wird derzeit durch die Verwendung hoher Drücke für die Speicherung von cGH₂ verbessert, was die Wahl von leichten, nichtmetallischen Tanks des Typs III und IV bedingt. Wie soeben beschrieben, zeichnen sich Tanks des Typs IV jedoch durch eine starke Durchlässigkeit aus.

Permeation kann als langfristige, langsame Wasserstofffreisetzung aus einem CGH₂-System eingestuft werden. Die Beherrschung der Permeation ist seit langem als ein wichtiger Faktor bei der Entwicklung von Wasserstoffspeichertechnologien anerkannt [11]. Die Permeation aus 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*

Lektion 4: Kompatibilität von Wasserstoff mit verschiedenen Materialien

Belüftung aus, um die potenzielle Gefahr der Bildung eines entflammaren 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].

Betrachten wir die Ausbreitung von permeiertem Wasserstoff aus einem Lagertank in einer typischen Garage mit adiabatischen Wänden und ruhender Luft. Die folgenden Parameter wurden berücksichtigt: Größe des Speichers: $L = 0,672$ m, $D = 0,505$ m, Halbkugel an jedem Ende ($V = 0,2$ m³); Permeationsrate J gleich $1,14$ NmL / h L des Tankvolumens (unterhalb der nach europäischem Recht [12] zulässigen Permeationsratengrenze von 6 NmL / h L (bei 20 °C); typische Garagengröße $L \times B \times H = 5 \times 3 \times 2.2$ m³ (Volumen $V = 33$ m³); stille Luft; Bodenfreiheit von $0,5$ m; Temperatur von 298 K. Die analytische Lösung hat gezeigt, dass die Zeit bis zum Erreichen einer LFL von 4 Vol.-% in der geschlossenen Garage mit dem gewählten Tank und der Permeationsrate 240 Tage beträgt. Andererseits beträgt die Zeit für die Wasserstoffdiffusion durch die Höhe der Garage 62051 s oder $0,7$ Tage, was bedeutet, dass der permeierte Wasserstoff eine gleichmäßige Mischung über die betrachtete Garagenhöhe bilden wird.

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 $1,87$ m² simuliert. 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].

Bei einem durch Permeation verursachten Leck wird Wasserstoff in sehr geringen Mengen freigesetzt und verteilt sich gleichmäßig auf der Oberfläche eines Speicherbehälters. Aufgrund einer praktisch gleichmäßigen Ausbreitung des durch die Wände der Polymerauskleidung des Bordspeichers eines in einer Garage geparkten BZ-Fahrzeugs permeierten Wasserstoffs wird eine perfekte Vermischung von Wasserstoff und Luft angenommen. Auf dieser Grundlage kann die maximal zulässige Permeationsrate wie folgt berechnet werden [10, 14]:

$$Q_{perm}^{max} = \frac{Q_a \cdot C_{\%}}{100 - C_{\%}} \cdot \frac{60 \cdot 10^6}{V \cdot f_a \cdot f_t} \quad (2)$$

wobei $C_{\%}$ - Wasserstoffkonzentration in der Luft, Vol.-%;

Q_a und Q_g - Luftstrom bzw. Wasserstoffgas-Leckrate, m^3/min ;

V - Wasserkapazität des Wasserstoffspeichers, L;

f_a - Alterungssicherheitsfaktor, der mit 2 angenommen wird, für unbekannte Alterungseffekte;

f_t - Sicherheitsfaktor für die Prüftemperatur (3,5 für Prüfungen bei einer Temperatur von 20°C und 4,7 für Prüfungen bei 15 °C).

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 (mL / 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 dem Namen "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.
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.