



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 4

Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

LIVELLO I

Vigile del Fuoco

Le informazioni contenute in questa lezione sono rivolte al livello **Vigile del Fuoco** e successivi.

La lezione è disponibile anche ai livelli I-III.

La lezione fa parte del materiale didattico per i livelli I – IV : Vigile del Fuoco, Capo Squadra, Funzionario di Guardia e Specialista. L'introduzione della lezione riporta le competenze e aspettative di apprendimento

Nota: il materiale è proprietà del Consorzio HyResponder e dovrebbe essere riconosciuto conformemente; gli output del progetto HyResponse sono stati utilizzati come materiale di riferimento



Dichiarazione di limitazione di responsabilità

Nonostante l'attenzione prestata durante la preparazione di questo documento, si applica la seguente dichiarazione di limitazione delle responsabilità: le informazioni in questo documento vengono fornite così come sono e non viene fornita alcuna garanzia che le informazioni siano adatte ad uno scopo particolare. L'utente utilizza le informazioni a suo esclusivo rischio e responsabilità.

Il documento riflette solo le opinioni degli autori. La FCH JU e l'Unione Europea non sono responsabili per qualsiasi uso che possa essere fatto delle informazioni ivi contenute.

Disclaimer

Despite the care that was taken while preparing this document the following disclaimer applies: the information in this document is provided as is and no guarantee or warranty is given that the information is fit for any particular purpose. The user thereof employs the information at his/her sole risk and liability.

The document reflects only the authors' views. The FCH JU and the European Union are not liable for any use that may be made of the information contained therein.

Ringraziamenti

Il progetto è stato finanziato dal Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) con il grant agreement N. 875089. Il JU riceve supporto dal programma di ricerca ed innovazione European Union's Horizon 2020 ed il Regno Unito, Francia, Austria, Belgio, Spagna, Germania, Italia, Repubblica Ceca, Svizzera, Norvegia.

Acknowledgements

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (now Clean Hydrogen Partnership) under Grant Agreement No 875089. This Joint Undertaking receives support from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation program, Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research.

Sommario

La presente lezione offre una panoramica dell'interazione dell'idrogeno con diversi tipi di materiali e della permeazione dell'idrogeno, fenomeni estremamente rilevanti per le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno. Sebbene l'idrogeno sia un gas non corrosivo, la reazione dell'idrogeno con alcuni metalli ad alta temperatura può formare idruri corrosivi, generando bolle di gas all'interno del reticolo metallico, fenomeno noto come “*blistering*”, cioè formazione di bolle. A basse temperature, alcuni metalli possono diventare più fragili a causa del passaggio da un comportamento prettamente duttile ad uno fragile, processo chiamato infragilimento a freddo. L'interazione dell'idrogeno con i polimeri potrebbe anche portare al rigonfiamento, la formazione di bolle e deterioramento del materiale polimerico, aumentando la velocità di permeazione dell'idrogeno attraverso la matrice polimerica. Il tasso di permeazione dell'idrogeno attraverso contenitori/*vessel* metallici (es. Tipo I e Tipo II) o con rivestimenti metallici (es. Tipo III) è trascurabile. Tuttavia, la velocità di permeazione dell'idrogeno attraverso i contenitori di Tipo IV deve essere correttamente mantenuta ad un valore molto basso, per evitare che la concentrazione di idrogeno nell'aria raggiunga la LFL (Limite inferiore d'infiammabilità, 4.0 vol. %).

Keywords

Infragilimento da idrogeno, metalli, polimeri, blistering, permeazione dell'idrogeno, mitigazione

Indice

Sommario	3
Keywords	3
1. Target audience.....	5
1.1 Descrizione del ruolo: Vigile del Fuoco	5
1.2 Livello di competenza: Vigile del Fuoco	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Vigile del Fuoco.....	5
2. Introduzione ed obiettivi	6
3. Interazione dell'idrogeno con metalli.....	7
4. Interazione dell'idrogeno con materiali polimerici	8
5. Limitazione della permeazione dell'idrogeno.....	8
6. Un nuovo standard per la compatibilità di polimeri nelle applicazioni dell'idrogeno 8	
Ringraziamenti.....	9
Bibliografia.....	9

1. Target audience

Le informazioni contenute in questa lezione sono indirizzate al Livello 1: Vigile del Fuoco. Le lezioni sono anche disponibili per i livelli II, III e IV: Capo Squadra, Funzionario di Guardia e Specialista.

La descrizione del ruolo, livello di competenza e aspettative di apprendimento per il Vigile del Fuoco sono descritte di seguito.

1.1 Descrizione del ruolo: Vigile del Fuoco

Un vigile del fuoco si occupa e dovrebbe essere in grado di eseguire operazioni in sicurezza con dispositivi di protezione individuale (PPE), compresi respiratori (BA), utilizzando le attrezzature fornite, come veicoli, scale, manichette, estintori, strumenti di comunicazione e di soccorso, in qualsiasi condizione climatica in aree e situazioni di emergenza che ci si può realisticamente aspettare.

1.2 Livello di competenza: Vigile del Fuoco

Formazione nell'uso sicuro e corretto di PPE, BA e altre attrezzature che si prevede saranno utilizzate durante le operazioni di primo intervento. I soccorritori devono essere supportati da conoscenze e pratiche adeguate. I comportamenti che proteggeranno loro e gli altri colleghi dovrebbero essere descritti dalle procedure operative standard (SOP). È richiesta la capacità pratica di valutare dinamicamente il rischio per la propria sicurezza e degli altri.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Vigile del Fuoco

EQF 2 Conoscenza concreta di base del campo di lavoro o di studio. Abilità cognitive e pratiche di base necessarie per l'utilizzo di informazioni rilevanti al fine di svolgere compiti e risolvere problemi di routine utilizzando regole e strumenti semplici. Lavorare o studiare sotto supervisione con una certa autonomia.

2. Introduzione ed obiettivi

Il tema dell'interazione dell'idrogeno e della compatibilità con diversi materiali è vasto. In questa sezione della lezione verranno presi in considerazione due diversi aspetti: l'interazione dell'idrogeno con materiali metallici e polimerici, che sono quelli principalmente utilizzati per i serbatoi di stoccaggio. A causa delle piccole dimensioni delle sue molecole e dei suoi atomi, l'idrogeno può essere facilmente assorbito da diversi materiali, compresi quelli utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno. Questo, a sua volta, porta alla degradazione delle proprietà meccaniche dei materiali, che può risultare in perdite accidentali di idrogeno e cedimenti strutturali.

L'obiettivo della lezione è di fornire ai soccorritori una conoscenza sufficiente per prendere decisioni opportune. L'interazione dell'idrogeno con i materiali è pertinente a tutte le applicazioni con celle a combustibile ad idrogeno (FCH). Tuttavia, oltre ad essere compatibili con l'idrogeno, i materiali utilizzati per lo stoccaggio sono spesso soggetti ad alte pressioni, basse temperature e carichi ciclici o statici. Pertanto, devono essere selezionati di conseguenza. La selezione di materiali compatibili con l'idrogeno è affrontata negli standard ISO applicabili alle tecnologie FCH (informazioni più dettagliate su RCS rilevanti sono disponibili nella lezione di "Regolamenti, codici e standard per i primi soccorritori" del progetto HyResponse, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

"L'idrogeno ha una bassa viscosità e piccoli atomi che possono essere assorbiti nei materiali, quindi sono possibili perdite e infragilimento di alcuni materiali che possono risultare in cedimenti strutturali" [1]. La degradazione meccanica dei materiali strutturali sotto l'influenza dell'idrogeno è un problema rilevante e ha causato molti incidenti durante la produzione, lo stoccaggio, il trasporto e l'utilizzo [2]. La corretta selezione di materiali idonei è fondamentale per la sicurezza dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno. Ciò riguarda le tubazioni, le pareti dei serbatoi di stoccaggio, i connettori di riempimento, le valvole, i raccordi, ecc. Il video prodotto negli anni '50 dall'Università di Delft illustra come le bolle di idrogeno emergano dall'acciaio in punti difettosi o altre posizioni (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Alla fine di questa lezione, i soccorritori saranno in grado di:

- Spiegare i meccanismi di interazione dell'idrogeno con materiali metallici e polimerici;
- Stabilire l'effetto dell'infragilimento da idrogeno sulla sicurezza dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno;
- Definire i fenomeni di permeazione dell'idrogeno;
- Indicare il tasso di permeazione sicuro per gli stoccaggi di idrogeno a bordo di autovetture e autobus.

3. Interazione dell'idrogeno con metalli

La compatibilità dell'idrogeno con i metalli è influenzata dalle interazioni chimiche ed effetti fisici tra cui:

- Corrosione: corrosione secca (ad alte temperature, *hydrogen attack*, cioè attacco di idrogeno); corrosione umida (più comune, causata dall'umidità); corrosione causata da impurità in un gas.
- Infragilimento da idrogeno (HE).
- Infragilimento a basse temperature ("infragilimento a freddo").
- Reazioni violente (es. accensione/innesco).

Una lunga serie di fattori può influenzare il livello di infragilimento da idrogeno [5]:

- Materiale:
 - Microstruttura
 - Composizione chimica
 - Trattamento termico e proprietà meccaniche
 - Saldatura
 - Incrudimento per lavorazione a freddo
 - Inserimenti non metallici
- Ambiente:
 - Purezza dell'idrogeno
 - Pressione parziale dell'idrogeno
 - Temperatura
 - Sollecitazioni e deformazioni
 - Tempo di esposizione
- Design e condizioni della superficie:
 - Livello delle sollecitazioni
 - Concentrazione di sollecitazioni
 - Difetti superficiali

4. Interazione dell'idrogeno con materiali polimerici

Come accennato in precedenza, i materiali polimerici vengono sempre più utilizzati per i rivestimenti e la fasciatura dei contenitori di stoccaggio dell'idrogeno. Per la fasciatura di contenitori compositi (Tipo III e IV) si possono utilizzare vetro, aramide o fibre di carbonio [3]. Queste fibre sono caratterizzate dal loro modulo di trazione, resistenza alla trazione e allungamento [3]. I polimeri sono presenti anche in alcune celle a combustibile come materiale per le membrane. A tal proposito, si prega di leggere dell'incidente verificatosi su una PEM FC in [7]. Due fenomeni spesso associati ai materiali polimerici utilizzati nelle applicazioni FCH sono: la *permeazione* di idrogeno attraverso i materiali e la *degradazione delle proprietà meccaniche* dei polimeri. Dal punto di vista del materiale, lo stoccaggio dell'idrogeno rappresenta una vera sfida. I materiali utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno devono essere leggeri in peso, ma devono anche essere in grado di resistere a pressioni estremamente elevate pur mantenendo la loro integrità. Ci sono diversi effetti indesiderati dell'idrogeno sui materiali polimerici.

5. Limitazione della permeazione dell'idrogeno

La permeazione è un fenomeno caratteristico per i gas a contatto con materiali polimerici ed è il risultato della dissoluzione e della diffusione del gas idrogeno nella matrice polimerica. A causa della piccola dimensione delle sue molecole, la diffusione dell'idrogeno e quindi la permeazione aumentano [3].

Secondo SAE J2578 (2009), la permeazione per i sistemi ad idrogeno gas compresso, CGH_2 , può essere definita come la diffusione del gas attraverso le pareti o gli interstizi di un vessel contenitore, tubazioni o materiale di interfaccia [9]. È rilevante notare che l'idrogeno in forma atomica permea i metalli, mentre per i polimeri la permeazione avviene in forma molecolare [10]. I sistemi di stoccaggio attuali di tipo IV utilizzano un rivestimento polimerico, ad esempio realizzato in polietilene ad alta densità, tipicamente avvolto con fibre di carbonio incastonate in una matrice di resina. Possono essere utilizzate anche altre fibre come vetro o aramide, ma la maggior parte dei sistemi automobilistici utilizza la fibra di carbonio. La fasciatura attorno al contenitore varia di spessore in funzione della distribuzione delle sollecitazioni. I contenitori di tipo III o di tipo IV sono utilizzati per la maggior parte delle applicazioni automobilistiche.

6. Un nuovo standard per la compatibilità di polimeri nelle applicazioni dell'idrogeno

Oggi c'è una carenza di metodi di prova per valutare le proprietà dei polimeri nelle applicazioni dell'idrogeno e determinare la robustezza del design. La compatibilità del polimero dovrebbe avvenire a livello di materiale. Un nuovo standard chiamato “*CHMC 2 - Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Polymers*”, cioè “Metodi di prova per la valutazione della compatibilità dei materiali nelle

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

applicazioni di idrogeno compresso – Polimeri” è stato pubblicato (agosto 2019) da ANSI / CSA [15]. I risultati di questi test hanno lo scopo di fornire un confronto di base delle prestazioni dei materiali polimerici in applicazioni che utilizzano idrogeno compresso. Viene proposta una lista di test prioritari. Il primo è la permeazione di idrogeno in cui lo scopo è dimostrare se il polimero è in grado o meno di contenere l'idrogeno attraverso il materiale. La seconda è la stabilità fisica per verificare se il polimero è in grado di mantenere dimensioni (rigonfiamento o restringimento) e/o massa.

Il terzo è un test a ciclo rapido in cui si analizza la degradazione del materiale (estrusione, crepe o bolle) a causa dell'esposizione all'idrogeno. Sono stati selezionati dei test dedicati per seguire le variazioni delle proprietà del polimero e controllare se il materiale non è in grado di mantenere le proprietà meccaniche per il design e la compressione. Una prova è di reologia. Un test sull'usura per attrito dinamico è necessario per osservare se il polimero è in grado di mantenere la tenuta dell'interfaccia e il design con la superficie di contatto. Infine, l'ultimo test critico è il test di contaminazione del materiale in cui si analizza il possibile rilascio di costituenti che causano l'impurità dell'idrogeno.

Ringraziamenti

Il materiale presentato nella lezione 4 è basato sulle lezioni del progetto HyResponse.

Bibliografia

1. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Disponibile su: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [accesso il 06.11.20].
2. H2 Incidents, H2 Incident Reporting and Lessons Learned (database). Available from: <http://www.h2incidents.org/> [accesso il 06.11.20].
3. Barthelemy, H (2011). Hydrogen storage technologies, compatibility of materials with hydrogen. Teaching materials of Joint European Summer School for fuel cell and hydrogen technology. August 2011, Viterbo, Italy.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 - Hydrogen in Metals. Physical Metallurgy (Fifth Edition): 2597-2705.
5. Barthelemy, H (2006). Compatibility of metallic materials with hydrogen. Teaching Materials of the 1st European Summer School on Hydrogen Safety, 15-24 August 2006.
6. ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
7. Husar, A, Serra, M, Kunusch, C. (2007). Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack. Journal of Power Sources, Vol. 169, p. 85-91.

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

8. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regional trends in the global market. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapore, October 22, 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, January, 2009.
10. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
11. Mitlitsky, F, Weisberg, AH and Blake, M (2000). Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks. Lawrence Livermore National Laboratory. Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen program review, NREL/CP-570e28890, USA.
12. EU No 406/2010, Commission Regulation of 26 April 2010 implementing Regulation (EC) No 79/2009 of the European Parliament and of the Council on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles. Official Journal of the European Union. Vol. 53, 18 May 2010. Disponibile su: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [accesso il 06.11.20].
13. Saffers, JB, Makarov, DV and Molkov, VV (2011). Modelling and numerical simulation of permeated hydrogen dispersion in a garage with adiabatic walls and still air. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36(3), pp. 2582-2588.
14. Adams, P, Bengaouer, A, Cariteau, B, Molkov, V and Venetsanos, AG (2011). Allowable hydrogen permeation rate from road vehicles. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36, pp. 2742-2749.
15. CSA/ANSI CHMC 2, 1st Edition, August 2019 - Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications – Polymers.