



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 4

Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

LIVELLO IV

Specialista

Le informazioni contenute in questa lezione sono rivolte al livello **Specialista**.

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



Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

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: Specialista	5
1.2 Livello di competenza: Specialista.....	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Specialista	5
2. Introduzione ed obiettivi	5
3. Interazione dell'idrogeno con metalli.....	6
4. Interazione dell'idrogeno con materiali polimerici	11
5. Limitazione della permeazione dell'idrogeno.....	12
6. Un nuovo standard per la compatibilità dei polimeri nelle applicazioni dell'idrogeno 16	
Ringraziamenti.....	17
Bibliografia.....	17

1. Target audience

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

La descrizione del ruolo, livello di competenza e aspettative di apprendimento per lo Specialista sono descritte di seguito.

1.1 Descrizione del ruolo: Specialista

Gli specialisti assistono i funzionari di guardia con consigli e dirigendo e supervisionando le operazioni tecniche che implicano l'uso di conoscenze, abilità o attrezzature relative a rischi o attività di intervento specifici. Gli incidenti tipici coinvolgono materiali pericolosi, veicoli di trasporto, eventi climatici, cedimenti strutturali e di altri tipi di costruzioni, e la logistica di intervento alle emergenze.

1.2 Livello di competenza: Specialista

Una base scientifica, ingegneristica ed empirica nell'area disciplinare con competenze, estese dall'esperienza, per applicare tali informazioni, conoscenze in modo interpretato e utile per consentire al funzionario di guardia e agli altri vigili del fuoco sotto la direzione dello specialista di rispondere in modo efficace e sicuro alla situazione di emergenza.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Specialista

EQF 5 Conoscenza completa, specializzata, fattuale e teorica all'interno di un campo di lavoro o di studio e consapevolezza dei confini di tale conoscenza. Una gamma completa di abilità cognitive e pratiche necessarie per sviluppare soluzioni creative a problemi astratti. Esercizio di gestione e supervisione in contesti di lavoro o attività di studio in cui vi è un cambiamento imprevedibile; rivedere e sviluppare le prestazioni proprie e degli altri.

2. Introduzione ed obiettivi

Il tema dell'interazione dell'idrogeno e della compatibilità con i differenti 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.

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

L'obiettivo della lezione è di fornire ai vigili del fuoco una conoscenza sufficiente per prendere le 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 sulle 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

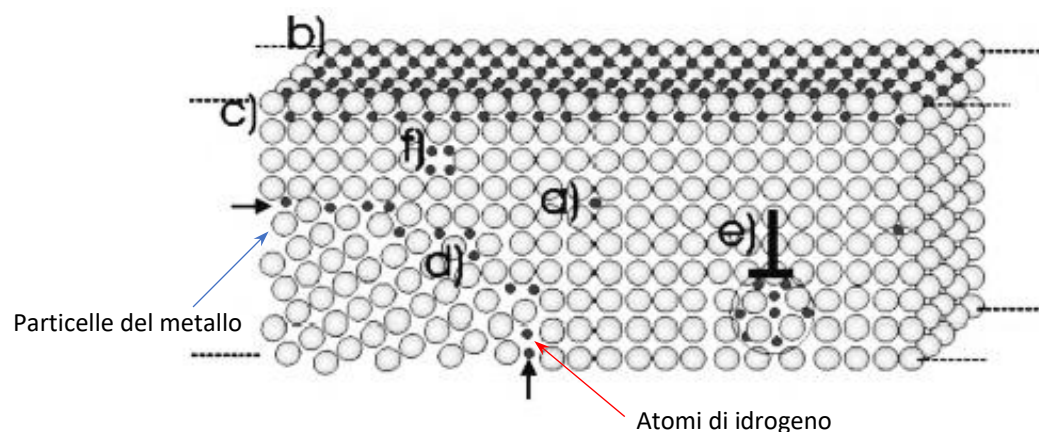
La compatibilità dell'idrogeno con i metalli è influenzata dalle interazioni chimiche ed effetti fisici tra cui:

- Corrosione: corrosione a secco (ad alte temperature, *hydrogen attack*, cioè attacco di idrogeno); corrosione a umido (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).

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

La corrosione a secco è una reazione chimica tra un gas secco e un metallo, che alla fine potrebbe portare a una riduzione dello spessore della parete del cilindro/serbatoio [3]. Questo tipo di corrosione non è molto comune, perché la sua velocità è molto bassa a temperatura ambiente. Tuttavia, ad alte temperature l'idrogeno può reagire con alcuni metalli, formando ad esempio idruri. In generale, la corrosione a umido può verificarsi in un recipiente di stoccaggio d'idrogeno dopo l'ingresso di acqua. Si noti che l'idrogeno è un gas non corrosivo e non può causare questo tipo di corrosione nemmeno in condizioni umide. A basse temperature alcuni metalli possono diventare più fragili. Ciò è dovuto al passaggio dalla modalità di comportamento duttile a quella fragile quando la temperatura è inferiore a una temperatura di "duttilità nulla", che a volte è notevolmente superiore a quella criogenica. Rappresenta un problema per gli impianti esposti a cicli termici periodici. Diversi incidenti che hanno coinvolto un serbatoio di stoccaggio criogenico sono stati causati dall'infragilimento a freddo.

I fenomeni di infragilimento da idrogeno (HE) e “attacco” da idrogeno saranno discussi più dettagliatamente in seguito. L'infragilimento è un processo mediante il quale vari metalli, principalmente acciai ad alta resistenza, diventano fragili (cioè perdono la loro duttilità) e si crepano dopo essere stati esposti all'idrogeno [1]. Il fenomeno è causato dall'ingresso di idrogeno molecolare o atomico in un reticolo metallico. Si verifica a temperature relativamente basse (es. ambiente). L'attacco di idrogeno avviene a temperature più elevate, superiori a 200 °C. L'esatto meccanismo dell'HE non è chiaro. Sono suggeriti diversi percorsi meccanicistici come mostrato nella **Figura 1**: (a) formazione di una soluzione di idrogeno in un reticolo metallico; (b) adsorbimento di idrogeno sulla superficie e (c) sullo strato inferiore di un metallo; (d, e, f) accumulo di idrogeno in difetti strutturali come bordi di grano e dislocazioni di vacanze. Inoltre, l'idrogeno può formare composti all'interno di un reticolo metallico come idruri metallici o metano [4].



Fonte: Kirchheim & Pundt (2014) [4]

Figura 1. Percorsi suggeriti per l'ingresso di idrogeno nel metallo o nei difetti del metallo.

Gli acciai ad alta resistenza sono i più sensibili all'HE. Le sorgenti per l'HE includono:

- Alcune operazioni di lavorazione dell'acciaio come saldatura, galvanica, decapaggio, ecc.

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

- Idrogeno formato come sottoprodotto della corrosione a umido di un metallo.
- Trattamenti superficiali dei metalli (es. protezione catodica del metallo contro la corrosione).
- Adsorbimento su una superficie metallica.

L'HE è classificato come segue [5]:

- HE ambientale: si verifica quando un materiale viene esposto a un'atmosfera di idrogeno, ad es. nei serbatoi di stoccaggio.
- HE interno reversibile - si verifica quando l'idrogeno entra in un metallo durante la sua lavorazione. Questo tipo di HE può portare a un cedimento strutturale di un materiale che non è mai stato esposto all'idrogeno prima.
- Infragilimento da reazione all'idrogeno - si verifica a temperature più elevate, quando l'idrogeno reagisce chimicamente con un costituente di un metallo, formando un nuovo elemento microstrutturale o una nuova fase come un idruro o per generare bolle di gas, fenomeno noto anche come *blistering* (vedi Figura 2).

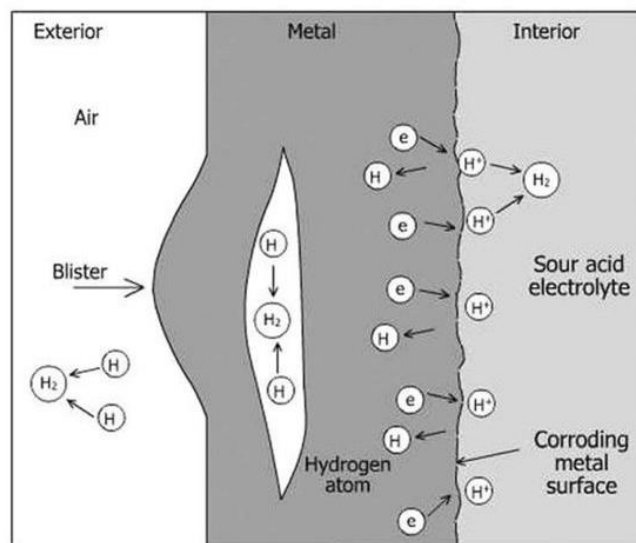


Figura 2. Formazione di una bolla causata dall'infragilimento da reazione all'idrogeno.

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

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

- Inseririmenti 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

La valutazione e la selezione dei materiali adatti per le operazioni con idrogeno dovrebbe essere effettuata con largo anticipo rispetto al loro utilizzo per le applicazioni FCH. Un materiale non dovrebbe essere utilizzato a meno che non siano disponibili i dati per dimostrare che è adatto alle condizioni di servizio pianificate. In caso di dubbio il materiale può essere sottoposto a test di suscettibilità HE (es. ISO 11114-4). Secondo la norma ISO/TR 15916: 2004 l'HE è possibile per qualsiasi metallo [6]. Tuttavia, alcuni metalli possono essere utilizzati senza alcuna precauzione. Ad esempio, l'ottone e le leghe di rame (es. rame al berillio CuBe); l'alluminio e sue leghe. Al contrario, i metalli altamente sensibili all'HE comprendono: il nichel e le leghe ad alto contenuto di nichel; il titanio e le sue leghe. Per quanto riguarda gli acciai, la suscettibilità all'HE può dipendere da diversi fattori sopra delineati. Molti materiali possono essere utilizzati in sicurezza in condizioni controllate (es. sollecitazioni limitate, assenza di difetti superficiali, ecc.) [6].

Come accennato in precedenza, una scelta inadeguata dei materiali porterà a incidenti anche gravi. Se un materiale è affetto da HE, può cedere prematuramente e talvolta in modo catastrofico quando viene applicato uno stress. Esistono diversi esempi di incidenti associati a una selezione errata di un materiale [2].

(1) Rottura di un tubo di un impianto di produzione di idrogeno.

L'incidente è avvenuto nel 1996. "Si è verificata una rottura di un tubo in un processo di *steam methane reformer* (SMR) che produce idrogeno ed esporta vapore. La rottura si è verificata in un tubo in acciaio inossidabile (SS) di 24 pollici di diametro utilizzato per consentire al flusso del gas di processo di bypassare il convertitore HTS (High Temperature Shift) durante l'avvio. Quando il tubo si è rotto, il gas di processo contenuto nelle apparecchiature di processo poste a monte e a valle della rottura si è scaricato nell'area del piazzale dell'impianto SMR. Il gas di processo rilasciato era una miscela di idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica,

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

vapore e metano a 550 psig e 650 gradi Fahrenheit (38 bar e 343 °C). Il gas ad alta pressione ha causato un rilascio di energia e il successivo incendio. L'incendio è stato confinato all'interno dell'impianto SMR, ma le apparecchiature situate vicino al punto di rottura del tubo sono state danneggiate. Il sistema di controllo distribuito (DCS) dell'impianto SMR ha funzionato correttamente per arrestare automaticamente il processo, limitando così la quantità di gas di processo che fuoriusciva. I vigili del fuoco della contea locale sono arrivati sulla scena entro pochi minuti dall'incidente e l'incendio è stato spento entro 10 minuti. Non ci sono stati feriti e nessun rilascio di materiali altamente pericolosi coperti dal Piano di prevenzione della gestione dei rischi (RMPP), EPA CERCLA e regolamenti SARA Titolo III [2].

L'esame metallurgico del segmento di tubo interessato dalla rottura ha rivelato crepe all'interno del tubo. Le cricche erano il risultato di tensocorrosione (SCC) di SS, causata dalla presenza di caustico (idrossido di potassio). La fonte più probabile della sostanza caustica erano piccole quantità di promotore di potassio normalmente presente nel catalizzatore SMR. La sezione della tubazione di bypass HTS dove si è verificata la rottura era normalmente fredda e senza flusso. La disposizione delle tubazioni ha consentito all'acqua e all'idrossido di potassio condensati dal flusso del gas di processo di raccogliersi in un punto basso. Il materiale SS di costruzione delle tubazioni di bypass era suscettibile alla tensocorrosione dalla soluzione caustica concentrata che si raccoglieva nelle tubazioni di bypass". L'incompatibilità dei materiali è stata una delle cause dell'incidente. Di conseguenza, "Il tubo SS da 24 pollici che si è rotto è stato sostituito con un tubo in lega 1-1/4 Cr 1/2 Mo resistente alla corrosione a SCC. È stato rivisto il layout delle tubazioni di bypass HTS per prevenire le condizioni pericolose che portano al guasto. Un'analisi dettagliata dei rischi e una valutazione di tutti i materiali di costruzione nel sistema del gas di processo dell'impianto di idrogeno ha portato alla modifica preventiva di molti altri pezzi di tubazioni e apparecchiature nel processo SMR a 1-1/4 Cr 1/2 Mo [<https://h2tools.org/lessons/pipe-failure-hydrogen-production-plant/>].

(2) Un'esplosione di gas idrogeno causata dalla rottura di un condotto esterno del gas in un impianto di prova di razzi spaziali.

Un incidente è accaduto in un laboratorio, il 16 maggio 1991 a Kakuda, Miyagi, in Giappone. "Si è verificata un'esplosione durante il test dell'apparecchiatura di un sistema di alimentazione del carburante per il motore di un razzo spaziale. Durante il test di un sistema di flusso di gas idrogeno ad alta pressione da 42 MPa, un'uscita del condotto dei gas di scarico è stata danneggiata; l'idrogeno è stato rilasciato ed è esploso. Sembrava che la causa di questo incidente fosse il deterioramento del condotto dei gas di scarico per stress termico. L'idrogeno ad alta pressione scorreva durante il test e non bruciava nel bruciatore (un generatore di gas), ma in una torre del silenziatore dopo essere fluito attraverso il condotto dei gas di scarico. Questa esplosione è stata causata dal danno di quel condotto" [<http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200114.html>]. La ragione principale di questo incidente è che la lega di nichel della saldatura del condotto del gas di scarico è diventata fragile

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

dopo 132 prove di combustione di gas idrogeno ad alta pressione e ad alta temperatura in 5 anni.

Le misure di mitigazione per l'HE e l'attacco di idrogeno sono:

- Riduzione del tasso di corrosione (uso di inibitori o rivestimenti superficiali).
- Condizioni asciutte durante il processo di saldatura.
- Utilizzo di un gas puro.
- Utilizzo di un acciaio pulito (disossidato).
- Selezione dei materiali (aggiunta di: vanadio (V) agli acciai ferritici; terre rare agli acciai ferritici; nichel, carbonio e manganese agli acciai austenitici).
- Leghe con cromo, molibdeno, tungsteno.
- Trattamento termico (cottura) per rimuovere l'idrogeno assorbito.
- Minimizzazione delle sollecitazioni residue [5].

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.

- (1) Un rigonfiamento (*swelling*) dei polimeri, che si verifica a causa di un assorbimento/adsorbimento di gas (o liquido).

Ciò può portare ad un aumento inaccettabile delle dimensioni dei componenti (soprattutto per gli O-ring) o alla formazione di cricche legate ad un improvviso degassamento al diminuire della pressione parziale [8]. Il livello significativo di rigonfiamento può essere oscurato dalla "lisciviazione" di plastificanti e riempitivi frequentemente utilizzati nei materiali polimerici. Dovrebbero essere presi in considerazione anche altri effetti importanti come i cambiamenti nella resistenza meccanica e nella durezza di un polimero. Secondo le norme un rigonfiamento superiore al 15% in normali condizioni di servizio è contrassegnato come 'NR' (non

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

raccomandato); un gonfiore inferiore a questo è contrassegnato come "A" (accettabile) a condizione che siano accettabili altri rischi. Il gas idrogeno sotto pressione può portare al rigonfiamento di diversi polimeri utilizzati nei rivestimenti dei serbatoi.

(2) Una formazione di bolle, *blistering*, di polimeri, che si verifica quando si dissolve una grande quantità di idrogeno.

Quantità relativamente grandi di idrogeno possono dissolversi in un materiale polimerico, quindi un'esposizione del polimero all'idrogeno può causare non solo gonfiore ma anche formazione di bolle, simile a quella mostrata nella [Figura 2](#).

(3) Un *deterioramento* dei polimeri dovuto alle *impurità* dell'idrogeno.

Se l'idrogeno gassoso contiene un certo tipo di *impurità*, che non sono compatibili con i materiali polimerici, ciò può comportare un deterioramento delle proprietà meccaniche ed eventualmente la rottura di un componente. Questo rischio dovrebbe essere considerato a seconda della fonte di idrogeno.

(4) *Rischio di incendio*.

L'idrogeno è un gas infiammabile e in caso di incendio i materiali polimerici si accendono in modo relativamente facile. Di conseguenza, i materiali si degradano e la resistenza meccanica si riduce notevolmente e ciò alla fine può portare a una rottura. I serbatoi di tipo III e IV non possono resistere al fuoco per più di 6 - 12 minuti (in genere). Questo è il motivo per cui i serbatoi sono solitamente dotati di PRD in grado di sfiatare l'idrogeno entro questo tempo, provocando così lunghe fiamme a getto (*jet fires*).

(5) *Permeazione dell'idrogeno*.

Barthelemy [3] ha affermato che la permeazione dell'idrogeno attraverso il rivestimento polimerico è uno dei problemi principali per i serbatoi d'idrogeno ad alta pressione insieme all'HE.

Generalmente,

- più aumenta la densità del polimero, più diminuisce la permeazione,
- più aumenta la cristallinità del polimero, più diminuisce la permeazione.

La permeazione è discussa nella sezione seguente di questa lezione.

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, CGH₂, può essere definita come la diffusione del gas attraverso le pareti o gli interstizi di un vessel

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

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.

Il *rateo di permeazione* attraverso un particolare materiale è descritto dall'Eq. (1), dove J , è il rateo di permeazione ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), T è la temperatura del materiale (K), p_r è la pressione del serbatoio (MPa), l è lo spessore della parete del serbatoio (m), P_0 è il fattore pre-esponenziale o coefficiente di permeabilità ($\text{mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$) ed E_0 è l'energia di attivazione (J mol^{-1}):

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

Il fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione dipendono entrambi dalla natura del materiale. Maggiore è la pressione di stoccaggio, maggiore è il rateo di permeazione. Il rateo di permeazione aumenta anche quando lo spessore della parete viene ridotto. Tre fenomeni principali influenzeranno la dispersione dell'idrogeno permeato: galleggiabilità, diffusione e ventilazione.

Per contenitori metallici (es. Tipo I e Tipo II) o contenitori con rivestimenti metallici (es. Tipo III), il rateo di permeazione è considerato trascurabile. Tuttavia, la permeazione dell'idrogeno è un problema per i contenitori con rivestimenti polimerici (cioè contenitori di tipo IV). Ad esempio, a 293 K, l'alluminio ha una bassa permeabilità $2,84 \times 10^{-27} \text{ mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$, mentre un polimero come il Noryl ha una permeabilità di $5,55 \times 10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$, ovvero 12 ordini di grandezza più grande [10].

La fattibilità economica e tecnologica dei serbatoi di idrogeno di bordo dipende, tra l'altro, dalla loro capacità gravimetrica e volumetrica, come accennato in precedenza in questa lezione. La capacità gravimetrica è attualmente migliorata utilizzando pressioni elevate per lo stoccaggio di cGH_2 , il che impone la scelta di serbatoi di tipo III e di tipo IV leggeri e non metallici. Tuttavia, come appena descritto, i serbatoi di Tipo IV sono caratterizzati da una forte permeabilità.

La permeazione può essere classificata come un lento rilascio di idrogeno a lungo termine da un sistema CGH_2 . Il controllo della permeazione è stato a lungo riconosciuto come un fattore chiave nello sviluppo delle tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno [11]. La permeazione dei serbatoi di idrogeno a bordo è un problema di sicurezza per gli ambienti chiusi poiché l'idrogeno può accumularsi nel tempo e creare una miscela infiammabile con l'aria. In ambienti sigillati senza ventilazione l'LFL di 4 vol. % di idrogeno nell'aria può essere raggiunta a seguito di permeazione in un periodo piuttosto lungo. Per stimare il tempo necessario per raggiungere

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

LFL a livello locale, ad es. sotto il soffitto del garage, o in modo omogeneo in tutto il garage, è importante sapere come verrà distribuito l'idrogeno nello spazio.

La formazione di una miscela infiammabile è un grave problema di sicurezza per l'uso interno dei sistemi FCH. Ci sono due domande di sicurezza: *quanto è sicura la permeazione dell'idrogeno attraverso un rivestimento polimerico utilizzato in un serbatoio a bordo e la sua dispersione in un garage? La ventilazione naturale è sufficiente per eliminare il potenziale rischio di formazione di miscele idrogeno-aria infiammabili?* La distribuzione dell'idrogeno permeato all'interno di un ambiente come un garage, quando viene raggiunta il LFL di idrogeno nell'aria (4 vol. %), è importante per definire il *rateo di permeazione massimo consentito* per i veicoli FC dotati di serbatoi di cGH₂ a bordo [10].

Consideriamo la dispersione dell'idrogeno permeato da un serbatoio di accumulo in un tipico garage con pareti adiabatiche e aria in quiete. Sono stati considerati i seguenti parametri: dimensione del serbatoio di accumulo: $L = 0,672$ m, $D = 0,505$ m, con estremità emisferiche ($V = 0,2$ m³); velocità di permeazione J pari a 1,14 NmL/ora/L di volume del serbatoio (al di sotto del limite di rateo di permeazione consentito dalla Legge Europea [12] di 6 NmL/ora/L (a 20 °C); dimensioni di un tipico garage $L \times P \times A = 5 \times 3 \times 2,2$ m (volume $V = 33$ m³); aria in quiete; altezza libera dal pavimento di 0,5 m; temperatura di 298 K. La soluzione analitica ha dimostrato che il tempo per raggiungere l'LFL di 4 vol. % nel garage chiuso per il dato serbatoio e rateo di permeazione sarà di 240 giorni. D'altra parte, il tempo per la diffusione dell'idrogeno attraverso l'altezza del garage è di 62051 s ossia 0,7 giorni, il che significa che l'idrogeno permeato formerà una miscela uniforme attraverso l'altezza del garage considerata.

È stato anche condotto uno studio CFD con l'obiettivo di studiare l'uniformità della dispersione dell'idrogeno permeato in un ambiente simile a un garage [13]. Sono state eseguite simulazioni numeriche basate su un approccio originale dell'introduzione di una sorgente di massa di idrogeno nell'equazione di conservazione dell'idrogeno nei volumi di controllo attorno alla superficie del serbatoio. La perdita di permeazione è stata simulata come un rilascio volumetrico di idrogeno in un sottile strato di volumi di controllo attorno alla superficie dei serbatoi di 1,87 m². Le simulazioni CFD hanno indicato una stratificazione trascurabile dell'idrogeno. È dimostrato che la concentrazione massima di idrogeno nell'ambiente considerato è sempre sulla superficie superiore del serbatoio e non raggiunge mai i 100 vol. %. Sia l'analisi analitica che le simulazioni numeriche hanno dimostrato che i contributi di diffusione e galleggiabilità al trasporto di idrogeno dalla superficie del serbatoio sono bilanciati entro 1 minuto dall'inizio del processo. Le condizioni di stato quasi stazionario all'interno dell'ambiente con distribuzione approssimativamente lineare dell'idrogeno dall'alto verso il basso vengono stabilite in circa 1 ora per il rateo di permeazione considerato. Ad esempio, la concentrazione massima di idrogeno al tempo di 133 minuti sulla superficie superiore del serbatoio era $8,2 \times 10^{-3}$ vol. % (Figura 3). La differenza osservata nella concentrazione di idrogeno tra il soffitto e il pavimento è di circa 3×10^{-3} vol. % e questa differenza si conserva nel tempo. Entrambi i valori sono significativamente inferiori a quello LFL di 4 vol. %.

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

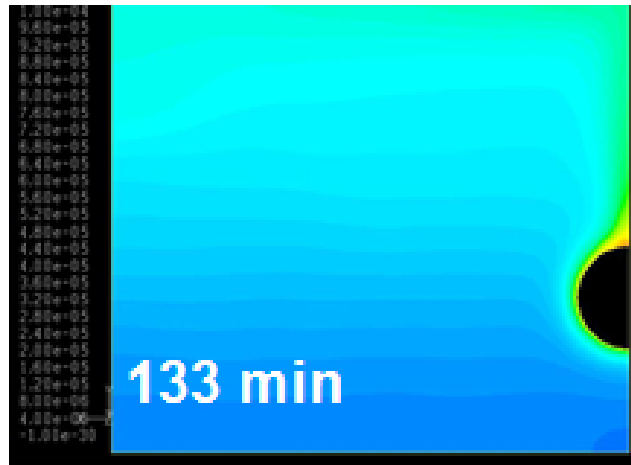


Figura 3. Un'istantanea della dispersione dell'idrogeno permeato in un ambiente simile a un garage da Ref [13].

Come risultato di una perdita indotta dalla permeazione, l'idrogeno viene rilasciato in quantità molto piccole e si diffonde equamente lungo la superficie di un recipiente di stoccaggio. A causa di una dispersione praticamente uniforme dell'idrogeno permeato attraverso le pareti del rivestimento polimerico del serbatoio di accumulo di bordo su un veicolo FC parcheggiato in un garage, si considera la perfetta miscelazione di idrogeno e aria. Sulla base di ciò, il rateo di permeazione massimo consentito può essere calcolato come [10, 14]:

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

dove $C_{\%}$ - concentrazione di idrogeno nell'aria, vol. %;

Q_a e Q_g - rispettivamente portata d'aria e rateo di rilascio del gas idrogeno, m^3/min ;

V - capacità dell'acqua di stoccaggio dell'idrogeno, L;

f_a - fattore di sicurezza dell'invecchiamento, considerato uguale a 2 per effetti dell'invecchiamento non conosciuti;

f_t - fattore di sicurezza della temperatura di prova (3,5 per prove a temperatura 20 °C e 4,7 per prove a 15 °C).

I valori del massimo rateo di permeazione consentito per un'autovettura e un autobus urbano sono calcolati e presentati nella [Tabella 1](#), tenendo conto di quanto segue:

- Il rateo di permeazione è specificato in NmL/ora/L di capacità d'acqua.
- Si può considerare che l'idrogeno permeato si disperda in modo omogeneo.
- Il rateo di ventilazione naturale nello scenario peggiore per un garage domestico è di 0,03 ricambi d'aria all'ora (ACH).
- La concentrazione massima di idrogeno consentita è 1 vol. %, ovvero $\frac{1}{4}$ di LFL.

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

- La temperatura massima del materiale a lungo termine è 55 °C.

Tabella 1. Ratei di permeazione sicura dell'idrogeno.

Temperatura Minima di Prova (°C)	Massimo rateo di permeazione permesso (mL/ora/L)	
	Autovettura	Bus cittadino
15	6,0	3,7
20	8,0	5,0

Con i livelli di permeazione indicati in [Tabella 1](#) la dispersione dell'idrogeno in un garage tipico non rappresenterebbe un problema. Questi ratei di permeazione consentiti sono regolati dalla legge europea [12]. Limiti diversi sul rateo di permeazione dell'idrogeno sono accettati altrove. Ad esempio, confrontare i seguenti livelli:

- Japan Automotive Research Institute: **5** NmL/ora/L (15 °C).
- Society of Automotive Engineers J2579, a fine vita, 55°C: **150** NmL/min/veicolo.
- ISO/TS15869: 2009 a fine vita (20 °C): **75** NmL/min/container.

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

Oggi giorno 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 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. Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [accessed on 06.11.20].
2. H2 Incidents, H2 Incident Reporting and Lessons Learned (database). Available from: <http://www.h2incidents.org/> [accessed on 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.
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. Available from: <http://eur->

Lezione 4: Compatibilità dell'idrogeno con differenti materiali

lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF [accessed on 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.