



Programa Europeo de Formación de Formadores para Equipos de Respuesta

Tema 4

Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

NIVEL I

Bombero

La información aportada en este tema está dirigida a los niveles **Bombero** y superiores.

Este tema también está disponible en los niveles II, III y IV

Este tema forma parte del conjunto de materiales formativos para los niveles I – IV: Bombero, Jefe de equipo (Oficial), Subjefe de intervención / Jefe de intervención y Técnico Asesor / Bombero Especialista. Es importante consultar el tema de introducción en el que se detalla la información relativa a las competencias y expectativas de aprendizaje

Nota: estos materiales son propiedad del Consorcio HyResponder y deben ser reconocidos como tal; se han utilizado como base los resultados de HyResponse



Descargo de responsabilidad

A pesar del cuidado que se ha puesto en elaborar este documento, se aplica el siguiente descargo de responsabilidad: la información en este documento se proporciona tal como es y no se garantiza que la información sea adecuada para un fin concreto. El usuario de la misma empleará la información por su propia cuenta y riesgo.

Este documento refleja únicamente las opiniones de los autores. La FCH JU y la Unión Europea no se responsabilizan del uso que pueda hacerse de la información aquí incluida.

Agradecimientos

El proyecto ha recibido financiación de la FCH JU (now Clean Hydrogen Partnership) en virtud del acuerdo de subvención nº 875089. La JU recibe apoyo del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 y de Reino Unido, Francia y Austria, Bélgica, España, Alemania, Italia, Chequia, Suiza y Noruega.



Resumen

En esta clase se presenta una visión general de la interacción del hidrógeno con diferentes tipos de materiales y la capacidad de penetración de hidrógeno, que son enormemente relevantes para las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno. Aunque el hidrógeno es un gas no corrosivo, su reacción con algunos metales a temperaturas elevadas puede formar hidruros corrosivos, que luego generan burbujas de gas dentro del entramado metálico, conocidas como ampollas. A bajas temperaturas, algunos metales pueden volverse más quebradizos debido al cambio de modo de comportamiento dúctil a frágil, que recibe el nombre de fragilidad en frío. La interacción del hidrógeno con un polímero también puede provocar abombamiento, ampollas y deterioro del polímero, aumentando así la tasa de permeabilidad del hidrógeno a través de la matriz del polímero. La tasa de permeabilidad del hidrógeno a través de depósitos metálicos (p.ej. tipos I e II) o depósitos con forro metálico (p.ej. tipo III) es insignificante. Sin embargo, la tasa de permeabilidad del hidrógeno a través de contenedores tipo IV se debe controlar y mantener correctamente en valores muy bajos, para evitar concentraciones de hidrógeno que alcancen el límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno en el aire (4,0% vol.).

Palabras clave

Fragilización por hidrógeno, metal, polímero, ampollas, permeabilidad del hidrógeno, mitigación

Índice

Resumen	3
Palabras clave	3
1. Público destinatario	5
1.1 Descripción de funciones: Bombero	5
1.2 Nivel de competencia: Bombero	5
1.3 Conocimientos previos: Bombero	5
2. Introducción y objetivos	6
3. Interacción del hidrógeno con metales	7
4. Interacción del hidrógeno con materiales poliméricos	8
5. Limitación de la permeabilidad del hidrógeno	8
6. Nueva norma sobre compatibilidad en aplicaciones hidrógeno-polímero	8
Agradecimientos	9
Referencias	9

Clase 4: Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

1. Público destinatario

La información aportada en esta clase está dirigida al NIVEL 1: Bombero. También hay clases disponibles en los niveles II, III y IV: jefe de equipo (Oficial), subjefe de intervención / jefe de intervención y técnico asesor / Bombero especialista.

A continuación se describen las funciones, el nivel de competencia y las expectativas de aprendizaje asumidas por el Bombero.

2. Descripción de funciones: Bombero

El bombero es responsable y se espera que sea capaz de realizar operaciones de forma segura con Equipo de Protección Individual (EPI), incluido el Equipo de Respiración Autónoma (ERA), y utilizando el equipamiento necesario, como por ejemplo vehículos, escaleras, mangueras, extintores, equipos de comunicación y rescate, en todo tipo de condiciones climáticas y situaciones de emergencia en las que se pueda prever de un modo razonable que requerirán una respuesta.

3. Nivel de competencia: Bombero

Entrenado en el uso seguro y correcto de EPI, ERA y demás equipos que pueda utilizar; los primeros intervinientes deben poseer los conocimientos y práctica necesaria. Es necesario que los comportamientos que los mantendrán seguros a ellos y a otros compañeros se describan en los Procedimientos Operativos Estándar (SOP). Se requiere la capacidad práctica para evaluar de forma dinámica el riesgo para la propia seguridad y la de los demás.

4. Conocimientos previos: Bombero

MEC 2 Conocimientos básicos de un campo de trabajo o estudio. Habilidades cognitivas y prácticas básicas necesarias para utilizar información relevante a fin de realizar tareas y resolver problemas rutinarios utilizando reglas y herramientas sencillas. Trabajar o estudiar bajo supervisión con cierta autonomía.

5. Introducción y objetivos

El tema de la interacción del hidrógeno y su compatibilidad con diferentes materiales es muy amplio. En este apartado se considerarán dos aspectos distintos: la interacción del hidrógeno con materiales metálicos y poliméricos, que se utilizan sobre todo para los depósitos de almacenamiento. Debido al reducido tamaño de sus moléculas y átomos, el hidrógeno puede ser fácilmente absorbido por diferentes materiales, incluidos los utilizados para almacenar el hidrógeno. Esto conlleva a su vez la degradación de las propiedades mecánicas de los materiales, que pueden resultar en fugas de hidrógeno no deseadas y fallos estructurales.

El objetivo aquí es proporcionar a los equipos de respuesta conocimientos suficientes para tomar decisiones relevantes. La interacción del hidrógeno con los materiales es pertinente para todas las aplicaciones FCH. Sin embargo, además de ser compatibles con el hidrógeno, los materiales utilizados para el almacenamiento a menudo están sometidos a altas presiones, bajas temperaturas y cargas cíclicas o estáticas. Por lo tanto, han de seleccionarse en consecuencia. La selección de materiales compatibles con el hidrógeno se aborda en las normas ISO aplicables a las tecnologías FCH (información más detallada en la clase sobre "Reglamentos, códigos y estándares para primeros intervinientes" del proyecto HyResponse, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

"El hidrógeno tiene una viscosidad y átomos pequeños que pueden ser absorbidos por los materiales, por lo que son posibles las fugas y la fragilidad de ciertos materiales, susceptibles de provocar fallos estructurales" [1]. La degradación mecánica de los materiales estructurales bajo la influencia del hidrógeno es un grave problema y ha causado muchos incidentes/accidentes durante las fases de producción, almacenamiento, transporte y utilización [2]. La correcta selección de los materiales para los componentes es crucial para la seguridad de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Esto se refiere a las tuberías, las paredes de los depósitos de almacenamiento, los conectores de llenado, las válvulas, los accesorios, etc. La película muda producida en la década de 1950 por la Universidad de Delft ilustra cómo emergen burbujas de hidrógeno del acero en los defectos y otros lugares.

(<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Al final de este tema, los intervinientes podrán:

- Explicar los mecanismos de interacción del hidrógeno con materiales metálicos y poliméricos;
- Establecer el efecto de la fragilización por hidrógeno en la seguridad de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno;
- Definir los fenómenos de permeación de hidrógeno;

Clase 4: Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

- Señalar la tasa de permeabilidad segura de los depósitos de hidrógeno a bordo de turismos y autobuses.

6. Interacción del hidrógeno con metales

La compatibilidad del hidrógeno con los metales se ve afectada por las interacciones químicas y los efectos físicos, que incluyen:

- Corrosión: corrosión seca (a altas temperaturas, ataque de hidrógeno); corrosión húmeda (causada casi siempre por la humedad); corrosión provocada por impurezas en un gas.
- Fragilización por hidrógeno (HE).
- Fragilización a bajas temperaturas ("fragilidad en frío").
- Reacciones violentas (por ejemplo, ignición).

Existen toda una serie de factores que influyen en el nivel del proceso HE [5]:

Material:

- Microestructura
- Composición química
- Tratamiento térmico y propiedades mecánicas
- Soldadura
- Trabajo en frío (endurecimiento por deformación)
- Inclusiones no metálicas

Entorno:

- Pureza del hidrógeno
- Presión parcial del hidrógeno
- Temperatura
- Tensión y deformación
- Tiempo de exposición

Diseño y condiciones de la superficie:

- Nivel de tensión
- Concentración de tensiones

Clase 4: Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

- Defectos superficiales

7. Interacción del hidrógeno con materiales poliméricos

Como se menciona más arriba, los materiales poliméricos se utilizan cada vez más para el revestimiento y la envoltura de los recipientes para almacenamiento de hidrógeno. Para la envoltura de depósitos compuestos (tipos III y IV) se pueden emplear fibras de vidrio, aramida o carbono [3]. Estas fibras se caracterizan por su módulo de tracción, resistencia a la tracción y alargamiento [3]. Los polímeros también están presentes en algunas pilas de combustible como material para las membranas. Leer con atención el incidente ocurrido en una PEM FC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell/Pila de Combustible con Membrana de Intercambio de Protones)[7]. Dos fenómenos surgen comúnmente asociados a materiales poliméricos utilizados en aplicaciones FCH: *permeación* de hidrógeno a través de los materiales y *degradación de las propiedades mecánicas* de los polímeros. Desde el punto de vista material, el almacenamiento de hidrógeno representa un verdadero desafío. Los materiales utilizados para almacenar el hidrógeno deben ser ligeros, pero también ser capaces de soportar presiones extremadamente altas sin perder su integridad. Además de los indicados, existen diversos efectos no deseados del hidrógeno en materiales poliméricos, no tratados en este nivel.

8. Limitación de la permeabilidad del hidrógeno

La permeabilidad es un fenómeno inherente a todos los gases que están en contacto con polímeros, y es el resultado de la disolución y difusión del gas hidrógeno en la matriz polimérica. Debido al pequeño tamaño de sus moléculas, la difusión de hidrógeno y por ende su permeabilidad se ven potenciadas [3].

Según la norma SAE J2578 (2009), la permeabilidad para sistemas CGH2 (Compressed Gas Hydrogene) podría definirse como la difusión del gas a través de las paredes o intersticios de un recipiente, tubería o material de interfaz [9]. Cabe señalar que el hidrógeno permea, es permeable o difunde dentro de los metales en forma atómica, mientras que en el caso de los polímeros la permeación ocurre en forma molecular [10]. Los contenedores de almacenamiento actuales tipo IV utilizan un revestimiento de polímero, por ejemplo de polietileno de alta densidad, normalmente revestido con fibras de carbono embebidas en una matriz de resina. También se pueden utilizar otras fibras como el vidrio o la aramida, pero la mayoría de sistemas en automoción utilizan fibra de carbono. La envoltura alrededor del recipiente varía en grosor, dependiendo de la distribución de las tensiones. Para la mayoría de aplicaciones en automoción se utilizan contenedores tipo III o IV.

9. Nueva norma sobre compatibilidad en aplicaciones hidrógeno-polímero

Hoy en día carecemos de métodos de ensayo para evaluar las propiedades de los polímeros en aplicaciones de hidrógeno a fin de determinar la robustez del diseño. La compatibilidad del polímero debe darse en un nivel material. ANSI / CSA ha creado y publicado una nueva norma llamada "Métodos de ensayo CHMC 2 para evaluar la compatibilidad de materiales en aplicaciones de hidrógeno comprimido – polímeros (Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Polymers)" (agosto de 2019) [15]. Los resultados de estos ensayos proporcionarán una comparación básica del rendimiento de los materiales poliméricos en aplicaciones que utilizan hidrógeno comprimido. Se propone una lista de ensayos prioritarios. El primero es la permeabilidad del hidrógeno, y consiste en demostrar si el polímero es incapaz de contener el paso de hidrógeno a través del material. El segundo guarda relación con la estabilidad física, para comprobar si el polímero es incapaz de mantener sus dimensiones (dilatación o contracción) y/o su masa. El tercer ensayo es una prueba estructural acelerada en relación con la degradación del material (extrusión, fisuras o ampollas) debida a la exposición al hidrógeno. Se han seleccionado ensayos específicos para seguir los cambios en las propiedades del polímero, con el objeto de comprobar si el material puede o no mantener las propiedades mecánicas para diseño y compresión. Se trata de pruebas reológicas (relativo a la reología, ciencia para el estudio de la deformación y flujo de la materia). Se verifica también el desgaste dinámico por fricción, para determinar si el polímero puede o no mantener el sellado de la interfaz y el diseño con la superficie de contacto. Finalmente, el último ensayo crítico corresponde a la contaminación del material, para analizar los constituyentes que liberan materiales y causan las impurezas del hidrógeno.

Agradecimientos

Reconocemos la aportación del proyecto HyResponse, ya que los materiales aquí presentados se basan en las clases originales de HyResponse.

Referencias

1. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U. S. Department of Energy, Washington DC. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [consultado el 06/11/2020].
2. H2 Incidents, H2 Incident Reporting and Lessons Learned (base de datos). Disponible en: <http://www.h2incidents.org/> [consultado el 06/11/2020].

Clase 4: Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

3. Barthelemy, H (2011). Hydrogen storage technologies, compatibility of materials with hydrogen. Materiales didácticos de la Escuela Europea Conjunta de Verano sobre tecnologías de pilas de combustible e hidrógeno. Agosto de 2011, Viterbo, Italia.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 - Hydrogen in Metals. Physical Metallurgy (quinta edición): 2597-2705.
5. Barthelemy, H (2006). Compatibility of metallic materials with hydrogen. Materiales didácticos de la 1ª Escuela Europea Conjunta de Verano sobre Seguridad del Hidrógeno, 15-24 agosto 2006.
6. ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. Organización Internacional de Normalización. Comité Técnico ISO 197 Tecnologías de Hidrógeno. Organización Internacional de Normalización, Ginebra.
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. Singapur, 22 de octubre de 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, EE.UU., enero de 2009.
10. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Disponible en: www.bookboon.com, libro electrónico de descarga gratuita.
11. Mitlitsky, F, Weisberg, AH y Blake, M (2000). Vehicular hydrogen storage using lightweight tanks. Lawrence Livermore National Laboratory. Actas de 2000 U.S.DOE Hydrogen program review, NREL/CP-570e28890, EE.UU.
12. UE N° 406/2010, Reglamento de la Comisión, de 26 de abril de 2010, Reglamento de ejecución (CE)N° 79/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre la homologación de vehículos impulsados por hidrógeno. Diario Oficial de la Unión Europea. Vol. 53, 18 mayo 2010. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [consultado el 06/11/2020].
13. Saffers, JB, Makarov, DV y 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 y Venetsanos, AG (2011). Tasa de permeabilidad del hidrógeno admisible para vehículos rodados. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36, pp. 2742-2749.

Clase 4: Compatibilidad del hidrógeno con diferentes materiales

15. CSA/ANSI CHMC 2, 1ª edición, agosto de 2019 - Test methods for evaluating material compatibility in compressed hydrogen applications - Polymers.