



Programme européen de formation des formateurs pour le personnel de secours

Cours 4

Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

NIVEAU IV

Officier spécialiste

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux **officiers spécialistes**.

Ce sujet est également disponible pour les intervenants de niveau I à III.

Ce cours fait partie d'un ensemble de supports de formation adressés aux intervenants de niveau I à IV : sapeur-pompier, chef d'agrès, commandant d'opération et officier spécialiste. Veuillez consulter l'introduction du cours relative aux attentes en matière de compétences et d'apprentissage.

Remarque : ces documents sont la propriété du Consortium HyResponder et doivent être reconnus comme tels ; les résultats d'HyResponse ont servi de base.



Clause de non-responsabilité

Malgré le soin apporté à la préparation du présent document, la clause de non-responsabilité suivante s'applique : les informations figurant dans le présent document sont fournies telles quelles et aucune garantie n'est donnée quant à leur adéquation à un usage particulier. L'utilisateur y a recours à ses propres risques et sous son entière responsabilité.

Ce document ne reflète que le point de vue de ses auteurs. L'entreprise commune PCH et l'Union européenne ne sont pas responsables de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

Remerciements

Ce projet a reçu un financement de la Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (aujourd'hui dénommée Clean Hydrogen Partnership) au titre de la Convention de subvention n° 875089. Cette entreprise commune est soutenue par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne, ainsi que par les organisations Hydrogen Europe et Hydrogen Europe Research.

Résumé

Ce cours donne une vue d'ensemble des interactions de l'hydrogène avec différents types de matériaux ainsi que de la perméation de l'hydrogène, des thèmes extrêmement pertinents dans le domaine des technologies de stockage de l'hydrogène. Bien que l'hydrogène soit un gaz non corrosif, sa réaction avec certains métaux à haute température peut former des hydrures corrosifs, qui génèrent alors des bulles de gaz dans le réseau métallique ; c'est ce que l'on appelle le cloquage. À basse température, une partie du métal peut être fragilisée par la transition du mode de comportement ductile à fragile ; c'est ce que l'on appelle la fragilisation par le froid. L'interaction de l'hydrogène avec les polymères peut également entraîner le gonflement, le cloquage et la détérioration des polymères, augmentant ainsi le taux de perméation de l'hydrogène à travers la matrice polymère. Le taux de perméation de l'hydrogène à travers les réservoirs métalliques (c'est-à-dire les réservoirs de type I et II) ou les réservoirs à liner métallique (c'est-à-dire les réservoirs de type III) est négligeable. Toutefois, le taux de perméation de l'hydrogène à travers les réservoirs de type IV doit être limité à une valeur très basse, afin d'éviter que la concentration d'hydrogène n'atteigne la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air (4,0 % en volume).

Mots-clés

Fragilisation par l'hydrogène, métal, polymère, cloquage, perméation de l'hydrogène, atténuation

Table des matières

Résumé.....	3
Mots-clés	3
1. Public cible	5
1.1 Description du rôle : spécialiste	5
1.2 Niveau de compétence : spécialiste.....	5
1.3 Apprentissage préalable : spécialiste.....	5
2. Introduction et objectifs	6
3. Interaction de l'hydrogène avec les métaux.....	7
4. Interaction de l'hydrogène avec les matériaux polymères.....	12
5. Limitation de la perméation de l'hydrogène	13
6. Une nouvelle norme de compatibilité des matériaux polymères dans les applications de l'hydrogène	17
Remerciements.....	18
Références	18

1. Public cible

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux officiers spécialistes. Ce cours est également disponible pour les intervenants de niveau I : sapeur-pompier.

La description du rôle, le niveau de compétence et les attentes en matière d'apprentissage relatifs aux officiers spécialistes sont décrits ci-après.

1.1 Description du rôle : spécialiste

Les officiers spécialistes assistent les commandants d'opération. Ils les conseillent, dirigent et supervisent les opérations techniques qui requièrent de mobiliser des connaissances, des compétences ou des équipements liés à un risque spécifique ou à une activité d'intervention. Les incidents classiques impliquent des matières dangereuses, des véhicules de transport, des phénomènes climatiques, des défaillances structurelles et d'autres défaillances de l'environnement bâti, ainsi que la logistique des interventions d'urgence.

1.2 Niveau de compétence : spécialiste

Une base scientifique, technique et empirique dans le domaine concerné ainsi que des compétences renforcées par l'expérience, permettant d'appliquer ces informations et connaissances en connaissance de cause, pour que le commandant d'opération et le personnel de secours sous la direction de l'officier spécialiste puissent réagir efficacement et en toute sécurité aux situations d'urgence.

1.3 Apprentissage préalable : spécialiste

CEC 5 Savoirs détaillés, spécialisés, factuels et théoriques dans un domaine de travail ou d'études, et conscience des limites de ces savoirs. Gamme étendue d'aptitudes cognitives et pratiques requises pour imaginer des solutions créatives à des problèmes abstraits. Gérer et superviser des activités dans un contexte de travail ou d'études où les changements sont imprévisibles ; examiner et améliorer ses résultats et ceux des autres.

2. Introduction et objectifs

Les interactions et la compatibilité de l'hydrogène avec différents matériaux sont de vastes questions. Dans cette section du cours, deux aspects différents seront étudiés : l'interaction de l'hydrogène avec les matériaux métalliques et avec les polymères, qui sont les matériaux principalement utilisés pour fabriquer les réservoirs de stockage. Du fait de la petite taille de ses molécules et de ses atomes, l'hydrogène peut être facilement absorbé par différents matériaux, y compris ceux utilisés aux fins du stockage de l'hydrogène. Cela conduit à la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux, ce qui peut entraîner des fuites d'hydrogène ainsi que des défaillances structurelles indésirables.

L'objectif de ce cours est de fournir au personnel de secours des connaissances suffisantes pour prendre des décisions éclairées. L'interaction de l'hydrogène avec les matériaux est pertinente vis-à-vis de toutes les applications à piles de PCH. Cependant, en plus d'être compatibles avec l'hydrogène, les matériaux utilisés aux fins du stockage sont souvent soumis à des pressions élevées, à de basses températures et à des charges cycliques ou statiques. Ils doivent donc être sélectionnés en conséquence. La question du choix des matériaux compatibles avec l'hydrogène est traitée dans les normes ISO applicables aux technologies de piles à combustible et à hydrogène (PCH) (pour plus d'informations sur les règlements, codes et normes applicables, reportez-vous au cours intitulé « Réglementations, codes et normes destinés au personnel de secours » du projet HyResponse, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

« L'hydrogène présente une faible viscosité et des atomes de petite taille qui peuvent être absorbés par les matériaux, au risque de provoquer des fuites et de fragiliser certains matériaux, ce qui peut entraîner une défaillance structurelle » [1]. La dégradation mécanique des matériaux structurels sous l'influence de l'hydrogène pose un grave problème et a provoqué de nombreux incidents/accidents au cours de la production, du stockage, du transport et de l'utilisation [2]. Pour assurer la sécurité des systèmes de stockage de l'hydrogène, il est essentiel de choisir les matériaux appropriés pour les composants. Cela concerne les tuyaux, les parois des réservoirs de stockage, les connecteurs de remplissage, les vannes, les raccords, etc. Le film muet produit dans les années 1950 par l'université de Delft illustre la façon dont des bulles d'hydrogène se forment dans l'acier en présence de défauts et à d'autres endroits (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

À l'issue de ce cours, les intervenants seront en mesure :

- D'expliquer les mécanismes d'interaction de l'hydrogène avec les matériaux métalliques et polymères ;
- De définir l'effet de la fragilisation par l'hydrogène sur la sécurité des systèmes de stockage de l'hydrogène ;
- De définir les phénomènes de perméation de l'hydrogène ;

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

- D'indiquer le taux de perméation sans risque pour le stockage d'hydrogène embarqué dans des véhicules de tourisme et des bus.

3. Interaction de l'hydrogène avec les métaux

La compatibilité de l'hydrogène avec les métaux est soumise à des interactions chimiques et à des effets physiques, parmi lesquels :

- Corrosion : la corrosion sèche (à haute température, *attaque par l'hydrogène*) ; la corrosion humide (la plus courante, causée par l'humidité) ; la corrosion provoquée par les impuretés présentes dans un gaz.
- La fragilisation par l'hydrogène.
- La fragilisation à basse température (« fragilisation par le froid »).
- Les réactions violentes (par exemple, les inflammations).

La corrosion sèche est une réaction chimique entre un gaz sec et un métal, qui peut éventuellement entraîner la réduction de l'épaisseur de la paroi d'un cylindre [3]. Ce type de corrosion n'est pas très courant, car son taux est très faible à température ambiante. Cependant, à haute température, l'hydrogène peut réagir avec certains métaux, en formant par exemple des hydrures. En règle générale, la corrosion humide se produit dans un réservoir de stockage d'hydrogène à la suite d'une entrée d'eau. Il convient de noter que l'hydrogène est un gaz non corrosif et qu'il ne peut donc pas provoquer ce type de corrosion, même dans des conditions humides. À basse température, certains métaux peuvent devenir plus fragiles. Cela s'explique par la transition d'un mode de comportement ductile à fragile lorsque la température est inférieure à la température de « ductilité nulle », qui est parfois considérablement plus élevée que celle du cryogène. Cela pose un problème pour les installations exposées à des cycles thermiques périodiques. Plusieurs accidents impliquant un réservoir de stockage cryogénique ont été provoqués par la fragilisation par le froid.

Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et d'attaque par l'hydrogène seront décrits plus en détail ci-après. La fragilisation est un processus par lequel divers métaux, et principalement les aciers à haute résistance, deviennent fragiles (c'est-à-dire perdent leur ductilité) et se fissurent après avoir été exposés à l'hydrogène [1]. Elle est provoquée par la pénétration d'hydrogène moléculaire ou atomique dans un réseau métallique. Elle se produit à des températures relativement basses (par exemple, à température ambiante). L'attaque par l'hydrogène a lieu à des températures plus élevées, supérieures à 200 °C. On ne connaît pas précisément le mécanisme de la fragilisation par l'hydrogène. Comme l'illustre la Figure 1, plusieurs mécanismes sont suggérés : (a) formation d'une solution d'hydrogène dans un réseau métallique ; (b) adsorption d'hydrogène sur la surface et (c) sous la surface d'un métal ; (d, e, f) accumulation d'hydrogène dans les défauts de structure tels que les joints de grains et les dislocations. L'hydrogène peut également former des composés à l'intérieur d'un réseau métallique, tels que des hydrures métalliques ou du méthane [4].

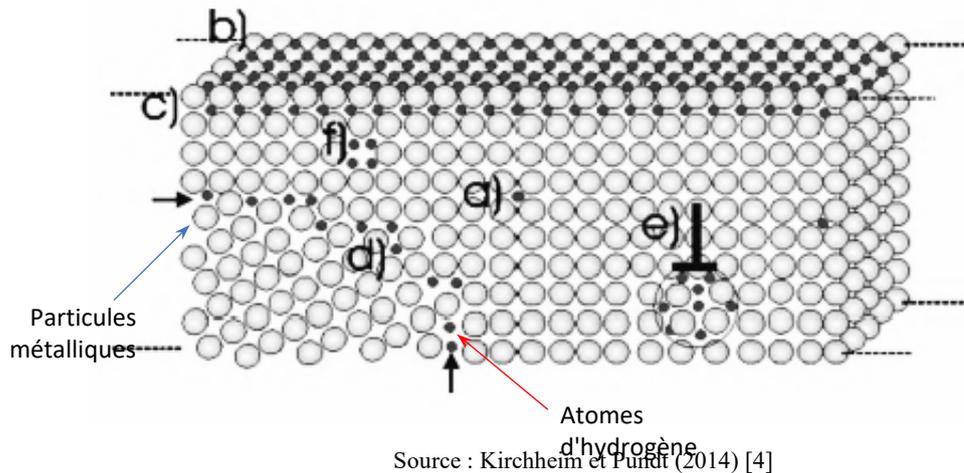


Figure 1. Voies d'entrée suggérées de l'hydrogène dans les défauts métal/métal.

Les aciers à haute résistance sont les plus sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Les origines possibles de la fragilisation par l'hydrogène sont les suivantes :

- Certaines opérations de sidérurgie telles que la soudure, la galvanoplastie, le décapage, etc.
- L'hydrogène formé en tant que sous-produit de la corrosion humide d'un métal.
- Les traitements de surface des métaux (par exemple, la protection cathodique du métal contre la corrosion).
- L'adsorption sur une surface métallique.

On distingue les catégories de fragilisation par l'hydrogène suivantes [5] :

- Fragilisation par l'hydrogène environnementale ; se produit lorsqu'un matériau est exposé à une atmosphère d'hydrogène, par exemple dans des réservoirs de stockage.
- Fragilisation par l'hydrogène réversible interne ; se produit lorsque de l'hydrogène pénètre dans un métal au cours de son traitement. Ce type de fragilisation par l'hydrogène peut conduire à la rupture structurelle d'un matériau qui n'a jamais été exposé à l'hydrogène auparavant.
- Fragilisation par réaction à l'hydrogène ; se produit à des températures plus élevées, lorsque l'hydrogène réagit chimiquement au constituant d'un métal, en formant un nouvel élément microstructural ou une nouvelle phase, par exemple un hydruure, ou en produisant des bulles de gaz (phénomène également appelé *cloquage*) (reportez-vous à la Figure 2).

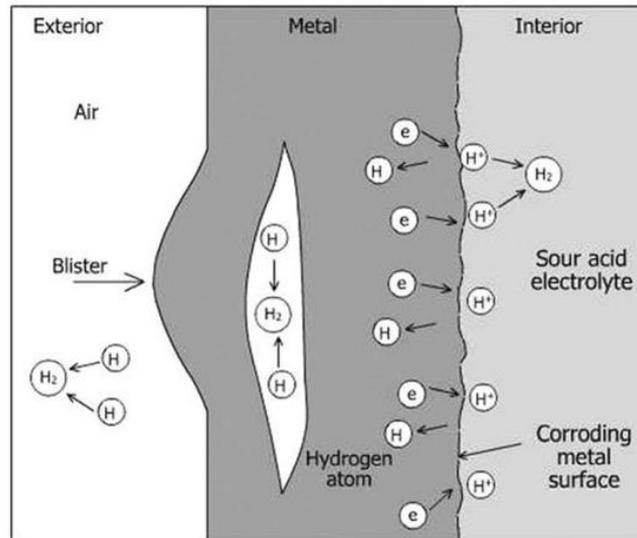


Figure 2. Formation d'une cloque provoquée par la fragilisation par réaction de l'hydrogène

Toute une série de facteurs influent sur le degré de fragilisation par l'hydrogène [5] :

- Matériau :
 - Microstructure
 - Composition chimique
 - Traitement thermique et propriétés mécaniques
 - Soudure
 - Travail à froid (écrouissage)
 - Inclusions non métalliques
- Environnement :
 - Pureté de l'hydrogène
 - Pression partielle de l'hydrogène
 - Température
 - Contrainte et déformation
 - Durée d'exposition
- Conditions de conception et de surface :
 - Niveau de contrainte
 - Concentration des contraintes
 - Défauts de surface

Les matériaux adaptés à l'hydrogène doivent être évalués et sélectionnés bien avant d'être utilisés dans le cadre d'applications de PCH. Un matériau ne doit pas être utilisé s'il n'existe

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

pas de données prouvant qu'il est adapté aux conditions d'utilisation prévues. En cas de doute, le matériau peut être soumis à un test de sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène (par exemple ISO 11114-4). Conformément à la norme ISO/TR 15916: 2004, n'importe quel métal peut être soumis à la fragilisation par l'hydrogène [6]. Toutefois, certains métaux peuvent être utilisés sans prendre de précautions particulières. Par exemple, le laiton et les alliages de cuivre (tels que le cuivre au béryllium CuBe), l'aluminium et ses alliages. Au contraire, les métaux très sensibles à la fragilisation par l'hydrogène comprennent le nickel et les alliages à haute teneur en nickel, le titane et ses alliages. En ce qui concerne les aciers, la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène dépend des différents facteurs décrits ci-dessus. Lorsque les conditions sont maîtrisées, de nombreux matériaux peuvent être utilisés en toute sécurité (par exemple en cas de contraintes limitées, d'absence de défauts de surface, etc.) [6].

Comme nous l'avons déjà mentionné, des matériaux inappropriés peuvent entraîner des incidents ou des accidents graves. Si un matériau est sensible à la fragilisation par l'hydrogène, il peut se rompre prématurément et, lorsqu'il est soumis à une contrainte, de manière catastrophique. Il existe plusieurs exemples d'incidents liés à la sélection d'un matériau incorrect [2].

(1) Rupture d'un tuyau dans une usine de production d'hydrogène.

L'incident s'est produit en 1996. Un tuyau s'est rompu dans le cadre d'un processus de reformage du méthane à la vapeur produisant de l'hydrogène et exportant de la vapeur. La rupture a eu lieu dans un tuyau en acier inoxydable de 61 cm (24 pouces) de diamètre utilisé pour permettre au flux de gaz de traitement de contourner le convertisseur à haute température pendant le démarrage. Lorsque le tuyau s'est rompu, le gaz de traitement présent dans les équipements de traitement situés en amont et en aval de la rupture s'est échappé dans la zone de triage de l'usine de reformage du méthane à la vapeur. Le gaz de traitement évacué était un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de vapeur et de méthane à 38 bar et 343 °C (550 psig et 650 °F). Le gaz à haute pression qui s'est échappé a provoqué une libération d'énergie puis un incendie. L'incendie a été confiné à l'intérieur de l'usine de reformage du méthane à la vapeur, mais les équipements situés à proximité de la rupture du tuyau ont été endommagés. Le système de commande distribué de l'usine de reformage du méthane à la vapeur a fonctionné correctement pour arrêter automatiquement le processus, limitant ainsi la quantité de gaz de traitement qui s'est échappée. Les services d'intervention d'urgence sont arrivés sur les lieux dans les minutes qui ont suivi l'incident et l'incendie a été éteint en 10 minutes. Il n'y a pas eu de blessés ni de rejets de matières extrêmement dangereuses réglementées par le Plan américain de prévention de la gestion des risques, la loi CERCLA de l'Agence américaine de protection de l'environnement ou le règlement américain SARA, titre III [2].

L'analyse métallurgique du morceau de tuyau défailant a révélé la présence de fissures à l'intérieur du tuyau. Ces fissures découlent de la fissuration par corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable, provoquée par la présence d'éléments corrosifs (hydroxyde de potassium).

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

L'activateur de potassium normalement présent en petite quantité dans le catalyseur de reformage du méthane à la vapeur constitue la source de corrosion la plus probable. La section de tuyau de contournement à haute température au niveau de laquelle la rupture s'est produite était normalement froide et ne présentait pas d'écoulement. La configuration du tuyau permettait à l'eau et à l'hydroxyde de potassium condensés à partir du flux de gaz de traitement de s'accumuler dans un creux. Le matériau de construction en acier inoxydable du tuyau de contournement était susceptible de subir une fissuration par corrosion sous contrainte à cause de la solution corrosive concentrée qui s'accumulait dans le tuyau de contournement. L'une des causes de l'incident a été l'incompatibilité des matériaux. En conséquence, le tuyau de 61 cm (24 po) en acier inoxydable qui s'est rompu a été remplacé par un tuyau en alliage 1-1/4 Cr 1/2 Mo résistant à la corrosion ainsi qu'à la fissuration par corrosion sous contrainte. La disposition du tuyau de contournement à haute température a été repensée afin de ne plus reproduire les conditions dangereuses qui ont conduit à la défaillance. Suite à l'analyse détaillée des risques et à l'évaluation de tous les matériaux de construction du système de gaz de traitement de l'installation d'hydrogène, plusieurs autres tuyaux et éléments d'équipement du processus de reformage du méthane à la vapeur ont été remplacés, à titre préventif, par des tuyaux en alliage 1-1/4 Cr 1/2 Mo [<https://h2tools.org/lessons/pipe-failure-hydrogen-production-plant>].

(2) Explosion d'hydrogène gazeux provoquée par la rupture d'un tuyau de gaz externe dans un centre d'essais de fusées spatiales.

Le 16 mai 1991 à Kakuda, Miyagi, au Japon, un incident a eu lieu dans un laboratoire. « Une explosion s'est produite au niveau de l'équipement d'essai du système d'alimentation en carburant d'un moteur de fusée spatiale. Au cours de l'essai d'un système d'écoulement d'hydrogène gazeux à haute pression de 42 MPa, la sortie d'un conduit de gaz d'échappement a été endommagée ; de l'hydrogène s'est échappé et a explosé. Il semble que la détérioration de la sortie du conduit de gaz d'échappement sous l'effet d'une contrainte thermique soit à l'origine de cet accident. Pendant l'essai, l'hydrogène à haute pression a circulé et a brûlé non pas dans le brûleur (un générateur de gaz), mais dans la tour d'un silencieux après avoir circulé dans le conduit de gaz d'échappement. Cette explosion a été provoquée par l'endommagement de ce conduit » [<http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200114.html>]. Au bout de 132 tests de combustion de gaz d'hydrogène à haute pression et à haute température effectués sur une période de 5 ans, cet accident est principalement dû à la fragilisation de l'alliage de nickel présent au niveau de la soudure du conduit de gaz d'échappement.

Les mesures d'atténuation de la fragilisation par l'hydrogène ainsi que de l'attaque par l'hydrogène sont les suivantes :

- La réduction de la vitesse de corrosion (utilisation d'inhibiteurs ou de revêtements de surface).
- La fourniture d'un environnement sec pendant le processus de soudure.

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

- L'utilisation d'un gaz pur.
- L'utilisation d'un acier propre (désoxydé).
- La sélection de matériaux (ajout de vanadium (V) aux aciers ferritiques, d'éléments de terres rares aux aciers ferritiques, de nickel, de carbone et de manganèse aux aciers austénitiques).
- L'alliage avec du chrome, du molybdène et du tungstène.
- Le traitement thermique (cuisson) pour éliminer l'hydrogène absorbé.
- La limitation des contraintes résiduelles [5].

4. Interaction de l'hydrogène avec les matériaux polymères

Comme indiqué précédemment, les matériaux polymères sont de plus en plus utilisés pour les liners et les enveloppes de protection des réservoirs de stockage d'hydrogène. Autour des réservoirs composites (types III et IV), il est possible d'utiliser une enveloppe en fibres de verre, d'aramide ou de carbone [3]. Ces fibres sont caractérisées par leur module de traction, leur résistance à la traction et leur capacité d'allongement [3]. Les polymères sont également présents dans certaines piles à combustible en tant que matériau des membranes. Pour en savoir plus, consultez cet article concernant un incident survenu sur une pile à combustible à membrane échangeuse de protons [7]. Deux phénomènes sont souvent associés aux matériaux polymères utilisés dans les applications de PCH : la *perméation* de l'hydrogène à travers les matériaux et la *dégradation des propriétés mécaniques* des polymères. Du point de vue des matériaux, le stockage de l'hydrogène constitue un véritable défi. Les matériaux utilisés aux fins du stockage de l'hydrogène doivent être légers, mais aussi être capables de résister à des pressions extrêmement élevées tout en conservant leur intégrité. L'hydrogène a plusieurs effets indésirables sur les matériaux polymères :

- (1) Le *gonflement* des polymères, qui se produit du fait de l'absorption ou de l'adsorption d'un gaz (ou d'un liquide).

Cela peut conduire à l'augmentation inacceptable des dimensions des composants (en particulier des joints toriques) ou à la formation de fissures liées à un dégazage soudain lorsque la pression partielle diminue [8]. Le niveau élevé de gonflement peut être masqué par la « lixiviation » des plastifiants et des charges fréquemment utilisés dans les matériaux polymères. D'autres effets importants doivent également être pris en compte, tels que les changements de la résistance mécanique et de la dureté d'un polymère. D'après les normes, un gonflement de plus de 15 % dans des conditions de fonctionnement normales est considéré comme « NR » (non recommandé) ; un gonflement inférieur est considéré comme « A » (acceptable) à condition que les autres risques soient également acceptables. L'hydrogène gazeux sous pression peut entraîner le gonflement de plusieurs polymères utilisés dans les liners des réservoirs.

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

(2) Le *cloquage* des polymères, qui se produit lors de la dissolution d'une grande quantité d'hydrogène.

Des quantités relativement importantes d'hydrogène peuvent se dissoudre dans un matériau polymère, de sorte que l'exposition d'un polymère à l'hydrogène peut non seulement provoquer le gonflement, mais également le *cloquage*, similaire au phénomène représenté sur la Figure 2.

(3) La *détérioration* des polymères due aux *impuretés* de l'hydrogène.

Si l'hydrogène gazeux contient un certain type d'*impuretés* qui ne sont pas compatibles avec les matériaux polymères, cela peut entraîner la dégradation des propriétés mécaniques et éventuellement la rupture d'un composant. Ce risque doit être pris en compte en fonction de la source d'hydrogène.

(4) *Risque d'incendie*.

L'hydrogène est un gaz inflammable et, en cas d'incendie, les matériaux polymères s'enflamment relativement facilement. En conséquence, les matériaux se dégradent et leur résistance mécanique diminue considérablement, ce qui peut éventuellement entraîner une rupture. Les réservoirs de type III et IV ne peuvent pas résister au feu pendant plus de 6 à 12 minutes (en général). C'est la raison pour laquelle les réservoirs sont généralement dotés de dispositifs de décompression capables d'évacuer l'hydrogène dans ces délais, ce qui provoque de longs jets enflammés.

(5) *Perméation de l'hydrogène*.

Barthelemy [3] a indiqué que la perméation de l'hydrogène à travers le liner en polymère représentait l'un des principaux problèmes des réservoirs de stockage d'hydrogène à haute pression, conjointement à la fragilisation par l'hydrogène.

En général,

- plus la masse volumique du polymère augmente, plus la perméation diminue ;
- plus la cristallinité du polymère augmente, plus la perméation diminue.

La perméation sera abordée dans la section suivante de ce cours.

5. Limitation de la perméation de l'hydrogène

La perméation est un phénomène inhérent à tous les gaz qui sont en contact avec les polymères. C'est la conséquence de la dissolution de l'hydrogène gazeux et de sa diffusion dans la matrice polymère. Du fait de la petite taille des molécules d'hydrogène, sa diffusion et sa perméation sont améliorées [3].

Selon la norme SAE J2578 (2009), la perméation des systèmes de CGH_2 peut être définie comme une diffusion de gaz à travers les parois ou les interstices d'un réservoir, d'un tuyau ou d'un matériau d'interface [9]. Il convient de noter que l'hydrogène sous forme atomique pénètre dans les métaux, tandis que, pour les polymères, la perméation a lieu sous forme moléculaire

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

[10]. Les réservoirs de stockage de type IV actuels utilisent un liner en polymère, par exemple en polyéthylène haute densité, généralement bobiné avec des fibres de carbone durcies dans une matrice de résine. D'autres fibres, par exemple les fibres de verre ou d'aramide, peuvent également être utilisées, mais la plupart des systèmes automobiles utilisent la fibre de carbone. Le bobinage qui entoure le réservoir est d'épaisseur variable, selon la répartition des contraintes. Les réservoirs de type III ou IV sont utilisés dans la plupart des applications automobiles.

Le *taux de perméation* à travers un matériau spécifique est déterminé par l'équation (1), où J , correspond au taux de perméation ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), T correspond à la température du matériau (K), p_r correspond à la pression du réservoir (MPa), l correspond à l'épaisseur de la paroi du réservoir (m), P_0 correspond au facteur pré-exponentiel ou au coefficient de perméabilité ($\text{mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$) et E_0 correspond à l'énergie d'activation (J mol^{-1}) :

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

Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation dépendent tous deux de la nature du matériau. Plus la pression de stockage est élevée, plus le taux de perméation est important. Le taux de perméation augmente également lorsque l'épaisseur de la paroi diminue. La dispersion de l'hydrogène s'échappant par perméation est influencée par trois phénomènes : la flottabilité, la diffusion et la ventilation.

Pour les réservoirs métalliques (à savoir les réservoirs de type I et II) ou les réservoirs à liner métallique (à savoir les réservoirs de type III), le taux de perméation est considéré comme négligeable. Cependant, la perméation de l'hydrogène pose problème aux réservoirs dotés d'un liner en polymère (à savoir les réservoirs de type IV). Par exemple, à 293 K, l'aluminium présente une faible perméabilité de $2,84 \times 10^{-27} \text{ mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$, tandis qu'un polymère comme le Noryl présente une perméabilité de $5,55 \times 10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$, soit 12 ordres de grandeur de plus [10].

Comme indiqué précédemment, la viabilité économique et technologique des réservoirs d'hydrogène embarqués dépend notamment de leur capacité gravimétrique et volumétrique. À l'heure actuelle, la capacité gravimétrique peut être améliorée en utilisant des pressions élevées pour le stockage de cGH_2 , ce qui se traduit par le choix de réservoirs légers et non métalliques de type III et de type IV. Toutefois, les réservoirs de type IV sont caractérisés par une forte perméabilité, conformément à ce qui vient d'être indiqué.

La perméation peut être considérée comme une libération d'hydrogène lente et de longue durée à partir d'un système de CGH_2 . Depuis longtemps, le contrôle de la perméation est considéré comme un facteur clé dans le développement des technologies de stockage de l'hydrogène [11]. La perméation à partir de réservoirs d'hydrogène embarqués pose un problème de sécurité pour les espaces clos, car l'hydrogène peut s'accumuler au fil du temps jusqu'à créer un mélange inflammable avec l'air. Dans les espaces hermétiquement clos non ventilés, il est possible

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

d'atteindre la limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume d'hydrogène dans l'air en conséquence de la perméation dans des délais relativement longs. Afin d'estimer le temps nécessaire avant d'atteindre localement la limite inférieure d'inflammabilité, par exemple sous le plafond du garage ou de manière homogène dans tout le garage, il est important de savoir comment l'hydrogène sera réparti dans l'espace.

La formation d'un mélange inflammable constitue un problème de sécurité majeur vis-à-vis de l'utilisation des systèmes de PCH en intérieur. Deux questions de sécurité se posent : *Quel est le degré de sécurité lié à la perméation de l'hydrogène à travers un liner en polymère utilisé dans un système de stockage embarqué et à sa dispersion dans un garage ? La ventilation naturelle est-elle suffisante pour éliminer tout risque potentiel de formation d'un mélange hydrogène-air inflammable ?* Lorsque la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air (4 % en volume) est atteinte, la répartition de l'hydrogène s'échappant par perméation dans un espace clos tel qu'un garage est un paramètre important pour définir le *taux de perméation maximal autorisé* des véhicules à pile à combustible équipés de réservoirs de cGH_2 embarqués [10].

Considérons la dispersion de l'hydrogène s'échappant par perméation d'un réservoir de stockage dans un garage type présentant des murs adiabatiques et de l'air statique. Les paramètres suivants ont été pris en compte : la taille du réservoir de stockage : $L = 0,672$ m, $D = 0,505$ m, l'hémisphère à chaque extrémité ($V = 0,2$ m³), le taux de perméation J égal à 1,14 NmL/h/L du volume du réservoir (inférieur à la limite de taux de perméation autorisée par la législation européenne [12] de 6 NmL/h/L (à 20 °C), les dimensions du garage type $L \times l \times H = 5 \times 3 \times 2,2$ m (volume $V = 33$ m³), l'air statique, la distance par rapport au sol de 0,5 m et la température de 298 K. La solution analytique a démontré que le temps nécessaire pour atteindre une limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume dans le garage fermé s'élèvera à 240 jours pour le réservoir et le taux de perméation choisis. D'autre part, le temps de diffusion de l'hydrogène à travers la hauteur du garage est de 62 051 secondes ou 0,7 jour, ce qui signifie que l'hydrogène s'échappant par perméation formera un mélange uniforme sur toute la hauteur du garage.

Une étude sur la mécanique des fluides numérique visant à étudier l'uniformité de la dispersion de l'hydrogène s'échappant par perméation dans un espace clos de type garage a également été réalisée [13]. Des simulations numériques ont été effectuées sur la base d'une approche originale consistant à ajouter un terme source de masse d'hydrogène à l'équation de conservation de l'hydrogène dans des volumes témoins autour de la surface du réservoir. La fuite par perméation a été simulée comme une libération volumétrique d'hydrogène dans une fine couche de volumes témoins autour de la surface de 1,87 m² du réservoir. Les simulations liées à la mécanique des fluides numérique ont mis en évidence une stratification négligeable de l'hydrogène. On constate que, dans un espace clos, la concentration maximale en hydrogène se trouve toujours au niveau de la surface supérieure du réservoir et qu'elle n'atteint jamais 100 % en volume. L'analyse et les simulations numériques ont démontré que les contributions

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

de la diffusion et de la flottabilité au transport de l'hydrogène à partir de la surface du réservoir s'équilibrent dans la minute suivant le début du processus. Pour les taux de perméation en question, les conditions au sein de l'espace clos deviennent pratiquement stables en l'espace d'environ une heure, avec une distribution presque linéaire de l'hydrogène de haut en bas. Par exemple, la concentration maximale en hydrogène au bout de 133 minutes sur la surface supérieure du réservoir s'élevait à $8,2 \times 10^{-3} \%$ en volume (Figure 3). La différence de concentration en hydrogène observée entre le plafond et le sol est d'environ $3 \times 10^{-3} \%$ en volume et cette différence se maintient au fil du temps. Ces deux valeurs sont nettement inférieures à la limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume.

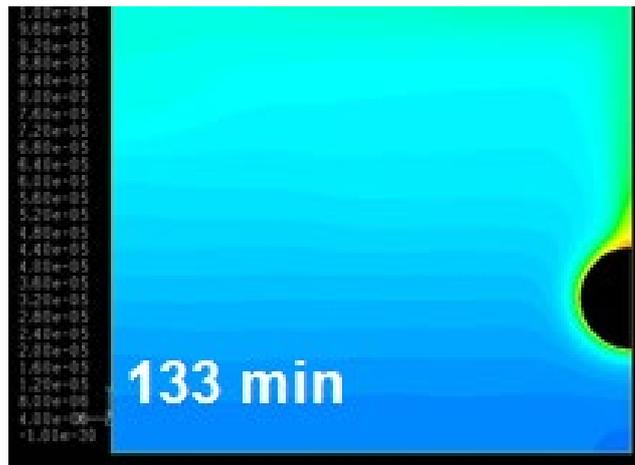


Figure 3. Capture d'écran de la dispersion d'hydrogène s'échappant par perméation dans un espace clos de type garage d'après la référence [13]

À la suite d'une fuite induite par la perméation, l'hydrogène est libéré en très petite quantité et se répand uniformément sur la surface du réservoir de stockage. Du fait de la dispersion pratiquement uniforme de l'hydrogène s'échappant par perméation à travers les parois du liner en polymère du réservoir de stockage embarqué d'un véhicule à pile à combustible stationné dans un garage, on considère que l'hydrogène et l'air se mélangent parfaitement. Sur cette base, le taux de perméation maximal autorisé peut être calculé comme suit [10, 14] :

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

où $C_{\%}$ - concentration en hydrogène dans l'air en % en volume ;

Q_a et Q_g - débit d'air et taux de fuite d'hydrogène gazeux en m^3/min ;

V - capacité de stockage d'hydrogène en L ;

f_a - coefficient de sécurité lié au vieillissement, fixé à 2, pour les effets inconnus du vieillissement ;

f_t - coefficient de sécurité lié à la température d'essai (3,5 pour les essais réalisés à une température de 20 °C et 4,7 pour les essais réalisés à une température de 15 °C).

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

Les valeurs du taux de perméation maximal autorisé pour un véhicule de tourisme et un bus de ville sont calculées et présentées dans le Tableau 1, en tenant compte des paramètres suivants :

- Le taux de perméation est exprimé en NmL/h/L de capacité en eau.
- La dispersion d'hydrogène par perméation peut être considérée comme homogène.
- Le pire taux vraisemblable de ventilation naturelle pour un garage domestique est de 0,03 renouvellement d'air par heure.
- La concentration maximale d'hydrogène autorisée est de 1 % en volume, soit ¼ de la limite inférieure d'inflammabilité.
- La température maximale du matériau à long terme s'élève à 55 °C.

Tableau 1. Taux de perméation sans risque calculés de l'hydrogène

Température d'essai minimale (°C)	Taux de perméation maximal autorisé (mL/h/L)	
	Véhicule de tourisme	Bus de ville
15	6,0	3,7
20	8,0	5,0

Pour les taux de perméation indiqués dans le Tableau 1, la dispersion de l'hydrogène dans un garage classique ne pose pas problème. Ces taux de perméation autorisés sont réglementés par la législation européenne [12]. Ailleurs, d'autres limites sont appliquées concernant le taux de perméation de l'hydrogène. À titre d'exemple, comparons les taux suivants :

- Institut japonais de recherche automobile : **5** NmL/h/L (15 °C).
- Society of Automotive Engineers J2579, fin de vie, 55 °C : **150** NmL/min/véhicule.
- ISO/TS15869 : 2009 en fin de vie (20 °C) : **75** NmL/min/réservoir.

6. Une nouvelle norme de compatibilité des matériaux polymères dans les applications de l'hydrogène

Nous manquons actuellement de méthodes d'essai permettant d'évaluer les propriétés des polymères dans les applications de l'hydrogène afin de déterminer la robustesse de la conception. La compatibilité des polymères doit être vérifiée au niveau des matériaux. Une nouvelle norme intitulée « CHMC 2 - Méthodes d'essai pour l'évaluation de la compatibilité des matériaux dans les applications d'hydrogène comprimé - Polymères » a été élaborée et publiée en août 2019 par les organismes ANSI / CSA [15]. Les résultats de ces essais sont destinés à fournir une comparaison de base des performances des matériaux polymères dans les applications utilisant de l'hydrogène comprimé. Une liste d'essais prioritaires a été proposée. Le premier essai porte sur la perméation de l'hydrogène et vise à déterminer la capacité du polymère à contenir l'hydrogène à travers le matériau. Le deuxième essai porte sur la stabilité physique et vise à tester la capacité du polymère à conserver ses dimensions (gonflement ou

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

rétrécissement) et/ou sa masse. Le troisième essai est un essai de cycles rapides portant sur la dégradation du matériau (extrusion, fissures ou cloques) due à l'exposition à l'hydrogène. Des essais spécifiques ont été sélectionnés afin de suivre les changements de propriétés des polymères et de tester la capacité du matériau à conserver ses propriétés mécaniques dans le cadre de la conception et de la compression. Un essai de rhéologie peut être effectué. Un essai d'usure dynamique par frottement vise à tester la capacité du polymère à conserver l'étanchéité et le profil de l'interface par rapport à la surface de contact. Enfin, le dernier essai critique est un essai de contamination portant sur les constituants libérés par les matériaux qui provoquent l'impureté de l'hydrogène.

Remerciements

Nous nous sommes référés au projet HyResponse et les documents présentés ici sont fondés sur les cours HyResponse originaux.

Références

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.

Cours 4 : Compatibilité entre l'hydrogène et les différents matériaux

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-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.