

REGULACJA CIŚNIENIA WODORU W STANIE GAZOWYM DO 16 BARÓW



REGULACJA CIŚNIENIA WODORU W STANIE GAZOWYM DO 16 BARÓW Z UŻYCIEM MATERIAŁÓW ALUMINIOWYCH

Z uwagi na coraz bardziej aktualną tematykę związaną z regulacją ciśnienia wodoru w stanie gazowym i na obecność sprzecznych opinii dotyczących użycia stopów aluminium w zastosowaniach do 16 barów, firma MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH zleciła uczelni technicznej RWTH Aachen przeprowadzenie obszernych badań oraz przeanalizowanie poświęconej temu tematowi literatury. Badaniu poddano używane w firmie MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH stopy aluminium, a jego celem miało być naukowe potwierdzenie ich właściwości oraz udzielenie odpowiedzi na otwarte pytania.

Wyniki tych badań wykazały, że stosowane w firmie MEDENUS stopy mogą być stosowane bez żadnych ograniczeń w przypadku suchego wodoru do wartości ciśnienia wejściowego wynoszącego 16 barów i że są one dobrą alternatywą dla konwencjonalnych materiałów stalowych, żeliwnych oraz miedziowych. Dodatkowymi zaletami stosowanego rozwiązania są: zdecydowanie niższa waga, lepsza poręczność oraz wyższa klasa korozji (C5-I), również bez lakierowania. Te badania przeprowadzono tylko na stopach stosowanych przez firmę MEDENUS i ich wyniki nie są miarodajne dla innych materiałów aluminiowych.

Wspomniana w raporcie specjalna metoda obróbki stopu T6 stosowana jest w urządzeniach MEDENUS i sam stop produkowany jest przez jedną z najnowocześniejszych odlewni aluminium w Europie, firmę Ohm und Häner w Olpe. Właściciel odlewni jest jednocześnie właścicielem firmy MEDENUS, w związku z czym współpraca ta ma również wiele innych zalet. Badane stopy stosowane są w firmie MEDENUS zarówno w przypadku obciążanych sprężynowo (serie R i RS) i sterowanych pilotem regulatorów ciśnienia gazu (seria RSP, ilustr. 1 i 2), w przypadku komorowych filtrów gazu (seria DF ilustr. 3) oraz w przypadku spustowych zaworów bezpieczeństwa (seria SL) we wszystkich średnicach znamionowych do DN200. Specjalne badanie ciśnienia i szczelności dla

zastosowań z użyciem wodoru przeprowadza się z wykorzystaniem helu jako medium badawczego.

OPRACOWANIE RWTH AACHEN (Z UWAGI NA ZAKRES OPRACOWANIA SKRÓCONE DO NAJBARDZIEJ ISTOTNYCH FRAGMENTÓW)

PYTANIE

Hipoeutektyczny aluminiowy stop odlewniczy $AlSi7Mg0,3$ [EN-AC 42100] znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym lub technice samolotowej oraz astronautycznej i stosowany jest także w przypadku strukturalnych komponentów mających istotne znaczenie dla bezpieczeństwa. To spektrum zastosowań ma swoje uzasadnienie w korzystnych właściwościach materiału, np. niskiej gęstości, dobrych właściwościach odlewniczych, dobrych właściwościach mechanicznych w stanie po obróbce cieplnej oraz ogólnie dobrej odporności przeciwkorozyjnej.

Jako materiał dla armatur do regulacji ciśnienia wodoru w stanie gazowym stosuje się dotychczas przede wszystkim staliwo, żeliwo i mosiądz. Z uwagi na właściwości stopu $AlSi7Mg0,3$ zdatność materiału do zastosowań ze szczególnym zwróceniem uwagi na niebezpieczeństwo spowodowane utratą elastyczności pod wpływem obecności wodoru ma być objaśniona w oparciu o literaturę z ostatnich 20 lat.

SYTUACJA WYJŚCIOWA I ANALIZA LITERATURY

Ogólnie znana jest wysoka rozpuszczalność wodoru w płynnym aluminium, która z uwagi na jednocześnie mniejszą rozpuszczalność w materiale stałym może prowadzić do tworzenia się pęcherzyków gazu w trakcie procesu stygnięcia. Wynikająca z tego porowatość w materiale może prowadzić do dramatycznego pogorszenia właściwości mechanicznych, ale można jej uniknąć, przeprowadzając opera-

cję odgazowywania. Jednak reakcja wodoru w stanie gazowym z zastygniętym odlewem nie została dotychczas przebadana w literaturze.

Reakcja z wodorem w stanie stałym jest lepiej przebadana w odniesieniu do stopów aluminium obrabianych plastycznie i obejmuje zjawisko korozji naprężeniowej, przy której pod mechanicznym obciążeniem i pod wpływem korozyjnego medium może dochodzić do jednoczesnej anodowej reakcji rozpuszczania oraz katodowej utraty elastyczności pod wpływem wodoru, oraz zjawisko „Environmentally Assisted Cracking” (EAC), które opisuje czystą utratę elastyczności w warunkach obecności wilgotnego powietrza bez rozpuszczania materiału. Również efekt wpływu suchego wodoru w stanie gazowym na właściwości mechaniczne aluminium i jego stopy został już przebadany przez różne grupy i zaklasyfikowany jako zjawisko bez znaczenia. Przypuszcza się, że powodem może być ochronne działanie cienkiej warstwy oksydacyjnej na aluminium, która hamuje procesy energetycznie niekorzystnego rozpadu oraz gromadzenia się molekuł wodoru.

Degradację właściwości mechanicznych materiałów aluminiowych z powodu obecności wodoru przypisuje się najczęściej gromadzeniu się wodoru w „pułapkach”, jak np. granice ziarna, wydalenia, dyslokacje i wakancje – prowadzi ono do lokalnego zredukowania ciągliwości. Znane mechanizmy to: „hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP), hydrogen-enhanced decohesion (HEDE) i absorption-induced dislocation emission (AIDE).” Jako pułapki wodorowe zidentyfikowano w szczególności drugie fazy $MgZn_2$, Mg_2Si , $Al-Fe-Si$ i Al_7Cu_2Fe . Podatność na utratę elastyczności pod wpływem obecności wodoru można zatem między innymi skorelować występującą mikrostrukturą.

Dla stopów obrabianych plastycznie $Al-Zn-Mg(-Cu)$ serii 7xxx zaobserwowano już podatność zarówno na korozję naprężeniową,

jak i na EAC. Dominacja utraty elastyczności pod wpływem obecności wodoru w przypadku korozji naprężeniowej nie została jeszcze jednoznacznie objaśniona, ale podczas badania EAC stwierdzono jednoznaczną korelację między prędkością poszerzania się pęknięcia i wilgotnością względną, która określa ilość odprowadzanego wodoru. Jednak w suchej atmosferze z wodorem w stanie gazowym nie zaobserwowano utraty elastyczności stopów 7xxx. W mikrostrukturze stopów 7xxx występują, oprócz drobno rozłożonych i zwiększających wytrzymałość faz $MgZn_2$, również bogate fazy Cu, jak Al_2Cu_7Fe , a także, w zależności od składu, fazy Mg_2Si i Al-Fe-Si. Stopy Al-Mg-Si(-Cu) serii 6xxx są znane za to z niewrażliwości na korozję naprężeniową i również w literaturze nie są znane przypadki występowania EAC w stopach 6xxx. Pomimo brakującego dowodu na podatność stopów 6xxx na utratę elastyczności pod wpływem obecności wodoru niektóre grupy nadal dyskutują o możliwości wystąpienia tego zjawiska. Jednak podczas badania 6061-T6 w suchym wodrze w stanie gazowym nie zaobserwowano negatywnego efektu w stosunku do właściwości mechanicznych i dlatego ten materiał stosuje się obecnie między

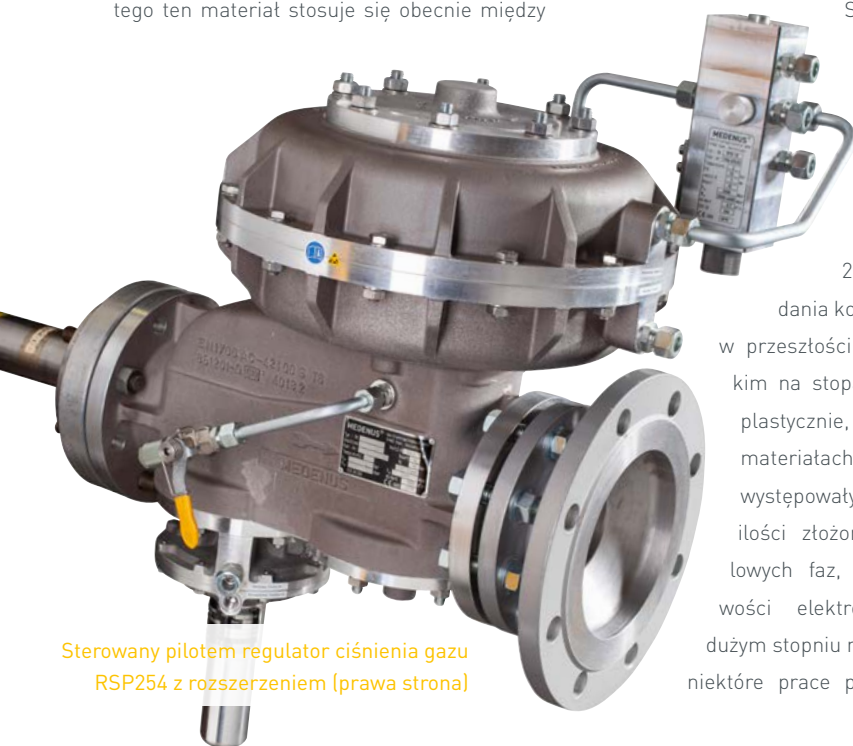
innymi jako powłokę ochronną do wysokociśnieniowych zbiorników na wodór. Mikrostruktura stopów 6xxx charakteryzuje się przede wszystkim obecnością faz Mg_2Si , oprócz nich występują również typowe fazy Al-Fe-Si. Nie zawiera ona jednak faz z cynkiem ze stopów 7xxx, dzięki czemu oferuje zazwyczaj mniej pułapek wodorowych. Przy porównaniu 6061-T6 z 7075-T6 zaobserwowano również mniejszą gęstość rozkładu wydzielin w stopie 6xxx, co dodatkowo prowadzi do mniejszej ilości wodoru zgromadzonego w materiale. Podatność Al-Si7Mg0,3 na wodór nie została przebadana i udokumentowana w literaturze w ciągu ostatnich 20 lat. Także badania korozji skupiały się w przeszłości przede wszystkim na stopach obrabianych plastycznie, ponieważ w materiałach odlewniczych występowały zazwyczaj duże ilości złożonych intermetalowych faz, których właściwości elektrochemiczne są dużym stopniu nieznanne. Jednak niektóre prace pokazują ogólnie

niski współczynnik korozji dla AlSi7Mg0,3 w sztucznej wodzie morskiej oraz podatność na interkryształiczną korozję w stanie lanym, którą jednak można dobrze minimalizować poprzez zastosowanie wysokich współczynników schładzania. Mikrostruktura materiału jest jednak

dokładnie opisana w literaturze. Struktura płynna (odlewnicza) podteutektycznego stopu AlSi7Mg0,3 wykazuje dendryty z aluminium α , a w ich pustych przestrzeniach tworzy się eutektykum Al-Si.

Występują również fazy Al-Fe-Si, przy czym przy wyższych współczynnikach schładzania tworzy się priorytetowo faza α -Al-Fe-Si, a przy niższych współczynnikach schładzania tworzy się faza β -Al₅FeSi. Poprzez wyżarzanie roztworu można uzyskać wyraźnie większą zawartość magnezu rozpuszczonego w macierzy i tym samym wyższą wytrzymałość. Wyższa wytrzymałość prowadzi również do poprawionych właściwości zmęczeniowych, które wspomagane są poprzez meandrowanie pęknięć na włóknistych cząsteczkach Si w eutektykum.

W celu uzyskania dalszej poprawy właściwości mechanicznych materiał jest często doprowadzany do stanu T6, który osiąga się przy pomocy obróbki postarzania. Na skutek tego zmienia się mikrostruktura z dendrytycznej macierzy Al do macierzy jednorodnej Al, w której drobno rozłożone fazy Mg_2Si powodują



Sterowany pilotem regulator ciśnienia gazu RSP254 z rozszerzeniem (prawa strona)



SPRING LOADED
GAS PRESSURE
REGULATORS



SAFETY RELIEF
VALVES



SAFETY SHUT-OFF
VALVES



CELLULAR
GAS FILTERS



PILOT OPERATED
GAS PRESSURE
REGULATORS

wzrost wytrzymałości. Natomiast cząsteczki Si powiększają się w trakcie obróbki cieplnej i przyjmują globulinową formę, która pozytywnie wpływa na ciągliwość materiału. Również indeks jakości, zestawiający zarówno wytrzymałość, jak i ciągliwość materiałów odlewniczych w jednym parametrze, wypada dla stanu T6 o 90 MPa wyżej niż w stanie lanym. Przy obciążeniu dynamicznym wykazano dodatkowo, że AlSi7Mg0,3 w stanie T6 lepiej wytrzymuje nieproporcjonalne naprężenia standardowe i tnące w porównaniu do stali ciągliwych. Z powodu składu chemicznego AlSi7Mg0,3 i mikrostruktury w stanie T6, ze wspólnie występującymi fazami

Mg2Si i AlFeSi w jednorodnej macierzy α -Al, ten materiał można raczej porównać ze stopami obrabianymi plastycznie Al-Mg-Si(-Cu) serii 6xxx niż ze stopami obrabianymi plastycznie Al-Zn-Mg(-Cu) serii 7xxx. Brak faz zawierających cynk pozwala przypuszczać, że przy porównywalnej gęstości wydzielenia w stopach AlSi7Mg0,3-T6 i 6xxx występuje mniej pułapek wodorowych i tym samym przypuszczalnie mniej związanego wodoru niż w przypadku sto-

pów 7xxx. Poza tym gęstość dyslokacji w porównaniu do materiału obrabianego plastycznie jest zredukowana z powodu braku obróbki plastycznej, przez co w materiale odlewniczym występuje jeszcze mniejsza ilość pułapek wodorowych. W literaturze ostatnich 20 lat nie udokumentowano badania roli pierwotnych faz Si przy utracie elastyczności na skutek obecności wodoru w materiałach aluminiowych. Ich globulinowa forma w stanie T6 zmniejsza jednak lokalne koncentracje naprężenia z powodu geometrycznego działania nacinającego, co sprawia, że uszkodzenie materiału w tych fazach jest nieprawdopodobne.

PODSUMOWANIE I PROGNOZA

Stop odlewniczy AlSi7Mg0,3 ST6 posiada potencjalnie mniejszą liczbę pułapek wodorowych w mikrostrukturze w porównaniu do stopów 7xxx podatnych na EAC i korozję naprężeniową. Natomiast stopy 6xxx sprawdziły się w użyciu jako powłoka ochronna do wysokociśnieniowych zbiorników na wodór. Z powodu mikrostrukturalnego i chemicznego pokrewieństwa wymienionego aluminiowego stopu odlewniczego ze stopami obrabianymi

plastycznie 6xxx należy w oparciu o przeprowadzoną obszerną analizę literatury założyć, że AlSi7Mg0,3 ST6 zachowuje się podobnie odpornie i zapewnia odpowiednią wytrzymałość w atmosferze z suchym wodorem. Dodatkowo nie można udowodnić żadnych wad w porównaniu do stali i żeliwa sferoidalnego. Kombinacja korzystnych właściwości mechanicznych, obróbkowych i antykorozyjnych stopu AlSi7Mg0,3-S/K-T6 czyni z tego materiału dobrą alternatywę dla konwencjonalnych stali i także materiałów miedziowych w armaturach do regulacji ciśnienia suchego wodoru w stanie gazowym do ciśnienia 16 barów.

AUTOR OPRACOWANIA RWTH AACHEN:

Prof. dr inż. Daniela Zander

KONTAKT:

Franz Feichtner
MEDENUS
Gas-Druckregeltechnik GmbH Olpe
Tel.: + 49 2761 827 88 0
f.feichtner@medenus.de
www.medenus.de

JESTEŚMY DOSTĘPNI DLA NASZYCH KLIENTÓW



GFI Gas For Industry Poland
Opolska 6, 42-600 Tarnowskie Góry | NIP: 6452290548
Telefon: +48 603 07 35 57
E-mail: office@gasforindustry.eu



MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH
Saßmicker Hammer 40 · D-57462 Olpe
Telefon: +49 (0)2761 82788-0
E-mail: info@medenus.de