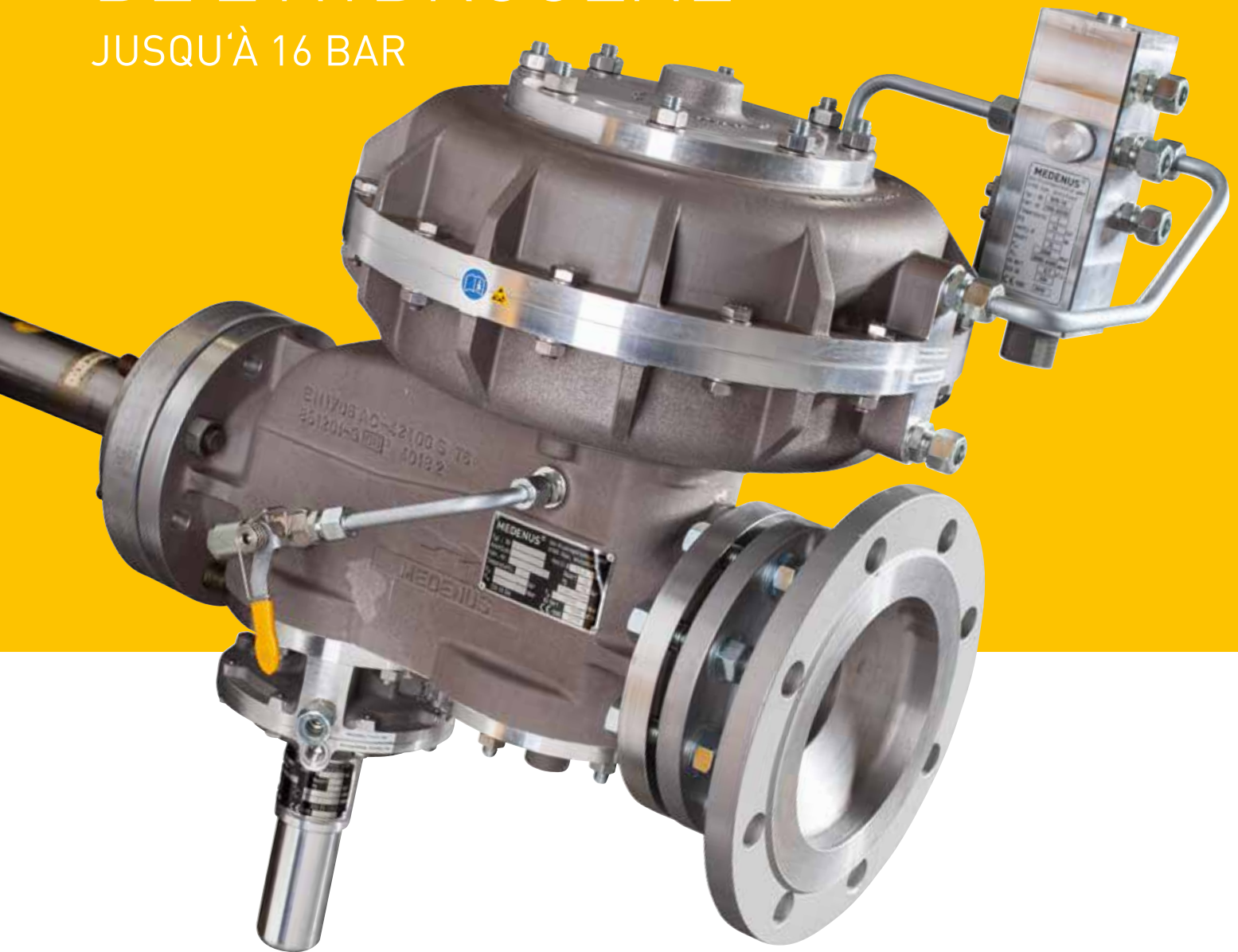


MEDENUS

Gas Pressure Regulation

RÉGULATION DE LA PRESSION DE L'HYDROGÈNE

JUSQU'À 16 BAR



100% MADE IN GERMANY

WWW.MEDENUS.DE

RÉGULATION DE LA PRESSION DE L'HYDROGÈNE JUSQU'À 16 BAR AVEC DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Le thème de la régulation de la pression de l'hydrogène étant toujours plus d'actualité et les affirmations contradictoires concernant l'utilisation des alliages d'aluminium pour les applications jusqu'à 16 bar ne cessant de se multiplier, la société MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH a demandé à l'université RWTH Aachen de réaliser une étude exhaustive et une recherche bibliographique sur ce sujet. L'étude a plus spécifiquement porté sur les alliages d'aluminium utilisés par MEDENUS Gas- Druckregeltechnik GmbH, dans le but d'apporter des réponses scientifiquement fondées aux questions posées.

Les résultats de cette étude démontrent que les alliages que nous utilisons peuvent être mis en œuvre sans aucune restriction pour l'hydrogène sec jusqu'à 16 bar de pression d'alimentation, constituant ainsi une alternative attractive à la fonte d'acier et aux alliages de cuivre traditionnels. Le poids sensiblement allégé, qui améliore grandement la maniabilité, ainsi que la classe de corrosion supérieure (C5-I) même sans peinture constituent des avantages supplémentaires. Cette étude a porté spécifiquement sur les alliages utilisés par MEDENUS et n'a donc aucune pertinence concernant d'autres alliages d'aluminium.

Le traitement thermique T6 spécial des alliages mentionné dans le rapport est mis en œuvre pour les dispositifs de MEDENUS et est réalisé par une fonderie d'aluminium parmi les plus modernes d'Europe, la société Ohm und Häner à Olpe. Les propriétaires de la fonderie sont aussi les détenteurs de la société MEDENUS, ce qui génère des synergies positives.

Les alliages étudiés sont mis en œuvre par MEDENUS pour ses régulateurs de pression à ressort (séries R et RS) et pilotés (série RSP), ses filtres à gaz cellulaires (série DF) et ses soupapes de sûreté (série SL) dans toutes les sections nominales de passage jusqu'à DN 200.

L'essai de pression et d'étanchéité spécialement conçu pour les applications à base d'hydrogène est réalisé par MEDENUS avec de l'hélium en tant que milieu de contrôle.

ÉLABORATION DE L'UNIVERSITÉ RWTH AACHEN (RÉDUITE AUX SECTIONS LES PLUS PERTINENTES EN RAISON DE L'ÉTENDUE IMPORTANTE DE CETTE ÉLABORATION) :

PROBLÉMATUE

L'alliage de fonte d'aluminium AlSi7Mg0,3 hypoeutectique (EN-AC 42100) est largement utilisé dans l'industrie automobile ou le secteur aérospatial, ainsi que pour des pièces structurelles pertinentes pour la sécurité. Ce spectre d'application se justifie par les propriétés favorables du matériau telles que sa faible densité, sa bonne coulabilité, ses propriétés mécaniques à l'état chauffé et sa bonne résistance générale à la corrosion.

Aujourd'hui, les matériaux utilisés pour les régulateurs de pression de gaz dédiés à l'hydrogène sont avant tout la fonte d'acier, la fonte et le cuivre. En raison des propriétés attractives de l'alliage AlSi7Mg0,3, la littérature des 20 dernières années s'est intéressée à la pertinence de ce matériau pour ce type d'applications, en mettant l'accent sur le danger de fragilisation par l'hydrogène.

POINT DE DÉPART ET RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

La solubilité élevée bien connue de l'hydrogène dans l'aluminium liquide, associée à sa faible solubilité dans le matériau solide, peut entraîner la formation de bulles de gaz lors de la solidification. La porosité du matériau qui en résulte peut entraîner une détérioration dramatique des propriétés mécaniques, ce qui peut largement être évité en procédant à un dégazage. La réaction de l'hydrogène gazeux en présence de fonte solidifiée n'a toutefois pas été étudiée jusqu'à présent dans la littérature.

Pour les alliages d'aluminium corroyé, la réaction avec l'hydrogène à l'état solide a été sensiblement plus étudiée et englobe le phénomène de corrosion sous tension, qui implique la survenue simultanée, en cas de contrainte mécanique et de l'influence d'un milieu corrosif, d'une réaction de dissolution anodique et de fragilisation cathodique par l'hydrogène, mais aussi le phénomène d'EAC (« Environmentally Assisted Cracking »), qui décrit une sensibilisation par l'hydrogène à l'air humide sans dissolution du matériau. Les effets du gaz d'hydrogène sec sur les propriétés mécaniques de l'aluminium et de ses alliages ont également déjà été étudiés par différents groupes et considérés comme négligeables. La justification est l'effet protecteur supposé de la mince couche d'oxyde sur l'aluminium, qui inhiberait la séparation et le dépôt énergétiquement nuisibles des molécules d'hydrogène.

La dégradation des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium du fait de l'hydrogène est essentiellement liée au dépôt de l'hydrogène dans des « pièges », comme des joints de grains, des écailles, des détachements et des lacunes, qui peuvent entraîner une diminution locale de la ductilité. Les mécanismes connus sont la plasticité localisée améliorée par l'hydrogène (HELP), la décohésion induite par l'hydrogène (HEDE) et l'émission de dislocations induite par l'adsorption (AIDE). Les secondes phases MgZn2, Mg2Si, Al-Fe-Si et Al7Cu2Fe ont été plus particulièrement identifiées comme des pièges à hydrogène. La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène peut ainsi être entre autres corrélée à la microstructure existante.

Concernant les alliages corroyés de Al-Zn-Mg(-Cu) de la série 7xxx, une sensibilité à la corrosion sous tension et à l'EAC a déjà été observée. Alors que la prédominance de la fragilisation par l'hydrogène sur la corrosion sous tension n'a pas encore été clairement établie, l'étude portant sur l'EAC a démontré une nette corrélation entre le rythme de

progression des fissures et l'humidité relative déterminant l'apport en hydrogène. Cependant, aucune fragilisation des alliages de la série 7xxx n'a été observée dans une atmosphère d'hydrogène sec. Dans la microstructure des alliages de la série 7xxx, on trouve, outre les phases de $MgZn_2$ finement réparties qui améliorent la résistance, des phases riches en Cu, comme Al_2Cu_7Fe et, selon la composition, Mg_2Si et Al-Fe-Si.

Les alliages Al-Mg-Si(-Cu) de la série 6xxx sont connus pour leur insensibilité à la corrosion sous tension et, en outre, la littérature n'aborde pas le sujet de l'EAC pour les alliages de la série 6xxx. Malgré l'absence de preuve pour la sensibilité des alliages de la série 6xxx à la fragilisation par l'hydrogène, certains groupes discutent toujours de cette possibilité. L'étude du 6061-T6 soumis à du gaz d'hydrogène sec n'a permis d'observer aucun effet négatif sur les propriétés mécaniques, ce qui explique pourquoi ce matériau est notamment utilisé aujourd'hui comme revêtement pour les conteneurs d'hydrogène à haute pression. La microstructure des alliages de la série 6xxx se caractérise essentiellement par des phases Mg_2Si en plus des phases Al-Fe-Si typiques. Elle est par ailleurs exempte des phases contenant du zinc des alliages de la sé-

rie 7xxx et présente donc globalement moins de pièges à hydrogène. La comparaison du 6061-T6 et du 7075-T6 a révélé une densité de répartition plus faible des écailles pour l'alliage de la série 6xxx, ce qui se traduit par une quantité moindre d'hydrogène déposé dans le matériau.

La sensibilité à l'hydrogène du $AlSi_7Mg_{0,3}$ n'a pas été abordée dans la littérature de ces 20 dernières années. Les études portant sur la corrosion se sont également concentrées

sur le passé, et notamment celui des alliages corroyés, car les alliages de fonte présentent généralement des phases intermétalliques nombreuses et complexes dont les propriétés électrochimiques sont, pour une large part, méconnues. Toutefois, certains travaux démontrent un taux de corrosion généralement faible pour le $AlSi_7Mg_{0,3}$ dans de l'eau de mer artificielle et une sensibilité à la

corrosion intercrystalline à l'état de fonte, ce phénomène pouvant être sensiblement réduit avec des taux de refroidissement élevés. La microstructure du matériau a été largement détaillée dans la littérature.

La structure de l'alliage $AlSi_7Mg_{0,3}$ hypoeutectique présente des dendrites en aluminium α entre lesquelles se forme un eutectique Al-Si.

Des phases Al-Fe-Si sont également observées, avec une formation de la phase α -Al-Fe-Si pour des taux de refroidissement élevés et une formation de la phase β - Al_5FeSi pour des taux de refroidissement bas. Un recuit de mise en solution permet d'augmenter sensiblement la teneur en Mg dissoute dans la matrice, et donc la résistance. La résistance accrue améliore également les propriétés de fatigue, ce qui influe positivement sur la fissuration des particules de Si fibreuses dans l'eutectique.

Pour améliorer encore les propriétés mécaniques, le matériau est souvent converti à l'état T6, ce qui est réalisé en soumettant le matériau à un traitement de vieillissement. Par ce biais, la microstructure évolue d'une matrice dendritique à une matrice Al homogène, dans laquelle des phases Mg_2Si finement réparties permettent l'amélioration de



Pilot operated Gas Pressure Regulator RSP254 with expansion



SPRING LOADED
GAS PRESSURE
REGULATORS



SAFETY RELIEF
VALVES



SAFETY SHUTT-OFF
VALVES



CELLULAR
GAS FILTERS



PILOT OPERATED
GAS PRESSURE
REGULATORS

la résistance. Par ailleurs, la taille des particules de Si augmente durant le traitement thermique et prennent une forme globuleuse, ce qui influe positivement sur la ductilité du matériau. L'indice de qualité, qui exprime dans une seule valeur à la fois la résistance et la ductilité des alliages de fonte, peut être pour l'état T6 jusqu'à 90 MPa supérieur à l'état de fonte. Pour une charge dynamique, il a par ailleurs été démontré que le AlSi7Mg0,3 à l'état T6 résiste mieux aux contraintes non proportionnelles normales et de cisaillement que les aciers ductiles.

Du fait de la composition chimique du Al-Si7Mg0,3 et de la microstructure à l'état T6, avec les phases communes Mg2Si et AlFeSi dans une matrice α -Al homogène, ce matériau est plus comparable aux alliages Al-Mg-Si(-Cu) corroyés de la série 6xxx qu'aux alliages Al-Zn-Mg(-Cu) corroyés de la série 7xxx. Les phases absentes contenant du zinc donnent à penser, pour une densité d'écailles comparable, que le AlSi7Mg0,3-T6 et les alliages de la série 6xxx contiennent moins de pièges à hydrogène, et donc moins

d'hydrogène lié, que les alliages de la série 7xxx. De plus, la densité de dislocations est réduite par rapport au matériau corroyé du fait de l'absence de déformation, ce qui se traduit une nouvelle fois par un nombre réduit de pièges à hydrogène dans le matériau à base de fonte. Le rôle des phases Si primaires dans la fragilisation par l'hydrogène des alliages d'aluminium n'a pas été abordé dans la littérature de ces 20 dernières années. Sa forme globuleuse à l'état T6 réduit toutefois les concentrations locales de contraintes du fait de l'effet d'entaille géométrique, ce qui rend improbable une défaillance du matériau pour ces phases.

SYNTHÈSE ET PRÉVISIONS

Pour l'utilisation des pièces en fonte Al-Si7Mg0,3 ST6 dans les régulateurs de pression de gaz en atmosphère d'hydrogène sec.

L'alliage de fonte AlSi7Mg0,3 ST6 présente un nombre potentiellement moindre de pièges à hydrogène dans sa microstructure par rapport aux alliages de la série 7xxx, sensibles à l'EAC et à la corrosion sous tension. En

revanche, les alliages de la série 6xxx sont éprouvés en tant que revêtement pour les conteneurs d'hydrogène sous haute pression. En raison de la proximité des propriétés microstructurales et chimiques de l'alliage de fonte d'aluminium avec les alliages corroyés de la série 6xxx et sur la base des recherches bibliographiques exhaustives effectuées ici, il est établi que le AlSi7Mg0,3 ST6 présente la même résistance et supporte une atmosphère d'hydrogène sec. De plus, la fonte d'acier et la fonte à graphite sphéroïdal ne présentent aucun inconvénient.

Les bonnes propriétés mécaniques, d'usinage et de corrosion de l'alliage AlSi7Mg0,3-S/K-T6 font de ce matériau une alternative attractive aux alliages de fonte d'acier et de cuivre traditionnels, et il peut donc être utilisé pour les régulateurs de pression de gaz d'hydrogène sec jusqu'à 16 bar.

AIX-LA-CHAPELLE, 04/09/19

Univ. Prof. Dr.-Ing. Daniela Zander

POUR VOTRE SERVICE



Head of Sales & Marketing
Franz Feichtner

Phone: +43 (0) 7227 / 211-17
E-Mail: f.feichtner@medenus.de



In-House Sales
Maika Schmidt

Phone: +49 (0) 2761 / 82788-11
E-Mail: m.schmidt@medenus.de



In-House Sales
Stefanie Müller

Phone: +49 (0) 2761 / 82788-13
E-Mail: s.mueller@medenus.de



Field Sales Germany
Jörg Pflugner

Mobile: +49 (0) 170 635 5309
E-Mail: j.pflugner@medenus.de



In-House Sales
Jan Arens

Phone: +49 (0) 2761 / 82788-20
E-Mail: j.arenst@medenus.de

MEDENUS Gas-Druckregeltechnik GmbH

Saßmicker Hammer 40 · D-57462 Olpe
Phone: +49 (0)2761 82788-0
E-Mail: info@medenus.de