

Compatibilità dei materiali metallici in contatto con idrogeno gassoso ad alta pressione: normative vigenti e prove non standardizzate

L. Paterlini, L. Casanova, F.M. Bolzoni, M. Ormellese, G. Re

L'inserimento di idrogeno gassoso all'interno della rete di trasporto e distribuzione del gas naturale (GN) sta diventando una realtà sempre più vicina, nel contesto più ampio della transizione ecologica verso le fonti rinnovabili. La compatibilità dei materiali che saranno impiegati nel trasporto di idrogeno gassoso ad alte pressioni necessita di essere valutata in maniera approfondita. Numerose norme e documenti esistenti attualmente trattano questo tema e saranno discusse brevemente e criticamente in questo articolo, evidenziandone punti di forza ma anche eventuali lacune. Successivamente viene affrontata la tematica delle prove di caratterizzazione non standardizzate per lo studio della suscettibilità degli acciai al fenomeno di HE (infragilimento da idrogeno), quali la precarica di idrogeno, le prove in polarizzazione catodica e il provino forato. Anche in questo caso i vantaggi e i limiti delle prove di caratterizzazione non standardizzate saranno discussi criticamente.

PAROLE CHIAVE: IDROGENO, COMPATIBILITÀ, METALLI, NORMATIVA, PROVE MECCANICHE, ACCIAIO

INTRODUZIONE

L'idrogeno vanta una lunga storia di utilizzazione come intermedio di numerose produzioni dell'industria chimica e petrolchimica o propellente nel settore aerospaziale. Di conseguenza, sono stati ormai da tempo redatti standard riguardanti la realizzazione di recipienti adibiti al contenimento e trasporto di idrogeno ad alta pressione o liquefatto. Tuttavia, le nuove frontiere che si stanno aprendo per l'impiego di idrogeno puro o in miscela con gas naturale (GN) come vettore energetico impongono la necessità di rivedere tutto il campo normativo al riguardo per quanto riguarda non solo il contenimento ed il trasporto ma anche la distribuzione capillare, la misura e la sua compatibilità con le apparecchiature domestiche, la sicurezza nel suo utilizzo, ecc...

Il seguente articolo riporta considerazioni relative ai materiali per contenimento, trasporto ed eventuale utilizzazione d'idrogeno a elevate pressioni e a temperature prossime a quella ambiente con un sintetico confronto fra le prove standardizzate dalle norme vigenti e non standard per la valutazione della compatibilità dei materiali metallici con questo ambiente.

Le norme e le linee guida attualmente in vigore

**Fabio Maria Bolzoni, Luca Casanova,
Luca Paterlini, Giorgio Re**

Politecnico di Milano, dipartimento di Chimica,
Materiali e Ingegneria Chimica, Italia

do al contenimento e trasporto di idrogeno o miscele di idrogeno/GN nelle condizioni descritte sono:

- ASME VIII Div. 3 "Rules for Construction of Pressure Vessels" in particolare l'Articolo KD10 "Special Requirements for Vessels in Hydrogen Service" [1],
- ASME B31-12 "Hydrogen Piping and Pipelines" [2],
- ISO 11114 "Gas Cylinders - Compatibility of Cylinder and Valve Materials with Gas Content Part 1 Metallic materials [3], e Part 4 "Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement" [4]
- ANSI/AIAA G-095 "Guide to Safety of Hydrogen and Hydrogen Systems" [5] derivata dal rapporto NASA NSS 1740-16 [6] sulla sicurezza nei sistemi contenenti idrogeno che la NASA usa come propellente,
- ANSI/CSA CHMC 1-2014 "Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications - Metals" [7],
- EIGA IGC Doc 100/03/E "Hydrogen Cylinders and Transport Vessels" [8],
- EIGA IGC Doc 121/14 "Hydrogen Pipeline Systems" [9].

SELEZIONE DEL MATERIALE

Tra le norme elencate, la EN ISO 11114-1 [3], la ASME VIII Div. 3 [1] e la ASME B31-12 [2] forniscono alcune linee guida per una prima selezione dei metalli da impiegare in ambiente contenente idrogeno gassoso in pressione. Più nello specifico la norma EN ISO 11114-1 [3] evidenzia alcune macrocategorie di interesse, quali gli acciai al carbonio, acciai inossidabili, leghe di alluminio, etc... ; mentre risultano invece molto più dettagliate nell'elencare le leghe metalliche ritenute compatibili le norme ASME VIII Div. 3 [1] e ASME B31-12 [2].

VERIFICA DELLA COMPATIBILITÀ

Successivamente alla selezione, l'adeguatezza di un materiale all'uso previsto va verificata attraverso prove condotte in un ambiente simulante quello d'esercizio con modalità standardizzate e valutate secondo i criteri fissati dalle norme.

Nei documenti citati sono proposte diverse prove di caratterizzazione meccanica con alla base logiche diverse,

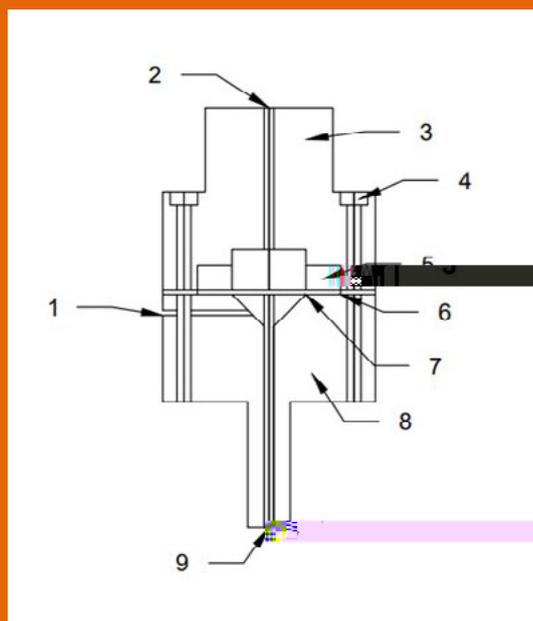
ma con l'obiettivo comune di simulare tre condizioni:

- essere rappresentative del materiale finale eventualmente anche dopo saldatura (materiale base, ZTA, fuso)
- applicare al materiale un carico simile a quello di esercizio
- riprodurre quanto più possibile l'ambiente più critico atteso in esercizio

PROVE STANDARDIZZATE

La norma ISO 11114-4 [4] riconosce tre metodi prova:

- Metodo A, Rottura su disco;
- Metodo B, Meccanica della frattura, per la determinazione di un valore di soglia del fattore d'intensità degli sforzi, K_{IH}



Key	
1	port for evacuation and flow adjustment
2	discharge port
3	upper flange
4	bolt hole
5	high-strength steel ring
6	crack
7	central hole
8	lower flange
9	gas inlet

Fig.1 - Schema della prova di rottura su disco / Schematization of the disk rupture test.

Il metodo B si basa sulla meccanica della frattura e impiega provini CT precriccati, e prevede che le prove di caratterizzazione meccanica siano condotte in autoclave a pressione di idrogeno pari o superiore a quella di esercizio, in condizioni di purezza di gas analoghe a quelle descritte per il metodo A. I provini devono avere uno spessore pari all'85% del componente che si intende studiare, e nella norma è descritta una precisa modalità di prelievo. È prevista un'applicazione di un carico crescente a gradienti di ampiezza pari a $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. Il valore di K_I al quale la cricca inizia a propagare è indicato come K_{IH} , il materiale è accettabile se K_{IH} è uguale o superiore al limite fissato dalla norma, pari a $60/950 \times R_m \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{0.5})$ dove R_m è il carico di rottura medio misurato su due provini del materiale in esame. In questo caso il parametro K_{IH} è di rilevanza ingegneristica e permette la successiva progettazione di un recipiente in pressione. La realizzazione di prove meccaniche di questa complessità presenta notevoli difficoltà sperimentali quali la tenuta dei passanti, la macchina di prova nell'autoclave, la misura di parametri fisici e meccanici in un ambiente d'idrogeno ad alta pressione, e presenta anche notevoli problematiche.

di tali prove sono molto costose e solo pochi laboratori hanno le strutture e le competenze adeguate a realizzarle.

Il metodo C è di applicazione più semplice e prevede l'imposizione di una deformazione costante a provini di geometria CT. Lo spessore, l'orientamento, il numero e le modalità di precricatura dei provini sono uguali a quelli del metodo B ma a differenza di questo i provini sono precriccati fino ad una deformazione finale, calcolata con una formula fornita dalla specifica, in modo tale che il valore di K_I applicato all'inizio della prova sia $K_{IAPP} = 1,5 \times 60/950 \times R_m \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{0.5})$. La durata della prova è di almeno 1000 ore per acciai ferritici o martensitici, e di almeno 5000 ore (208 giorni) per acciai austenitici. In questo caso, il materiale è ritenuto adeguato all'uso in idrogeno se:

- la propagazione media della cricca non supera 0,25 mm;
- la propagazione media supera 0,25 mm ma il K_I finale è almeno pari a $60/950 \times R_m \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{0.5})$.

Tuttavia, il metodo C risulta meno cautelativo del metodo B ed è da tempo in discussione una sua possibile revisio-

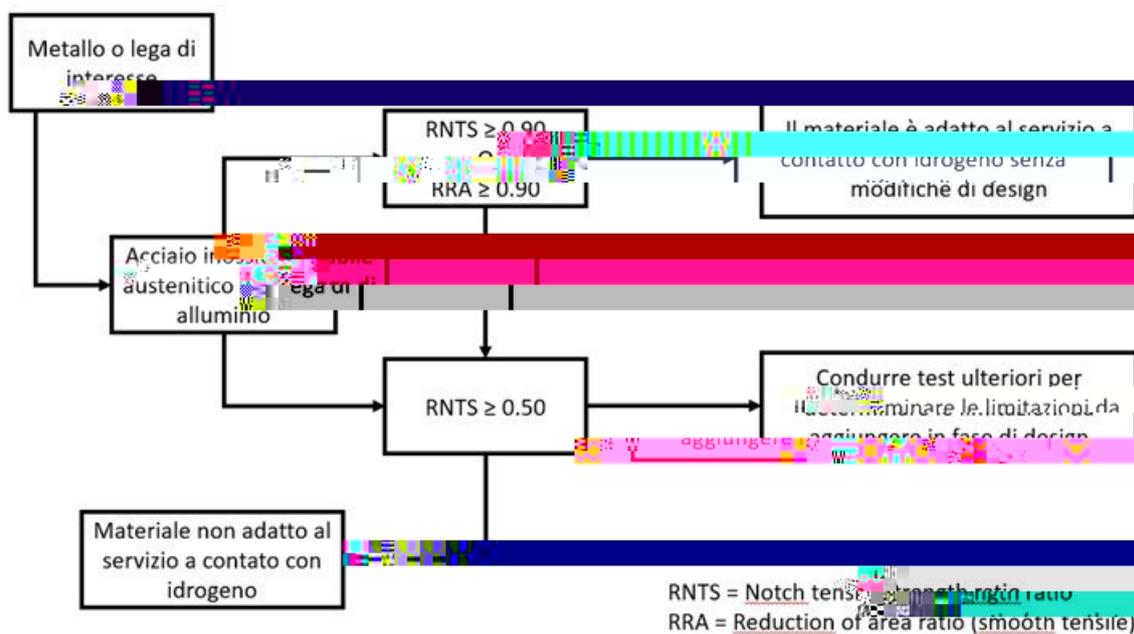


Fig.2 - Schema di qualifica di un materiale metallico secondo ANSI/CSA CHMC 1 / Flow diagram of the qualification procedure of a metallic material according to ANSI/CSA CHMC 1.

PROVE NON STANDARDIZZATE

Nella letteratura scientifica sono state proposte numerose prove con modalità differenti da quelle fino ad ora illustrate. Tali prove sono generalmente meno onerose in termini di strumentazione, di cautele per la sicurezza e di costo (stimato da 15 a 150 volte inferiore rispetto alle prove in idrogeno ad alta pressione [11]), non sono riconosciute come accettabili per determinare la compatibili-

una cella elettrochimica a tenuta, risulta possibile anche eseguire prove in condizioni di carica d'idrogeno per polarizzazione catodica [12-18]. Tale metodologia di prova è stata già nel passato ampiamente utilizzata per valutare la suscettibilità di materiali metallici a fenomeni d'ingrassamento indotto da sovrapprotezione catodica o da ambienti "sour". Rispetto alla pre-carica con la carica in-situ si simula meglio l'afflusso diretto dell'idrogeno atomico alla superficie del materiale e all'apice di una cricca avanzante, ma come prima detto per il metodo di pre-carica, i parametri applicati durante la polarizzazione catodica sono difficili da relazionare alle reali condizioni di interesse. Per poter confrontare correttamente le condizioni di

polarizzazione catodica con la pressione di idrogeno gassoso è necessario conoscere la concentrazione superficiale di idrogeno atomico CH in entrambe le condizioni, argomento di studio della letteratura contemporanea [19]

PROVINO FORATO

Il metodo del provino forato consiste invece nel sottoporre a prova un campione del materiale da valutare in forma di provino cilindrico cavo, Fig. 3 [20], pressurizzandolo internamente con idrogeno ad alta purezza ed alla pressione prevista d'esercizio.



Fig.3

BIBLIOGRAFIA

[1]