

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 e quelle non standard per la valutazione della compatibilità dei materiali metallici con questo ambiente.

Le norme e le linee guida attualmente più rilevanti riguar-

**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

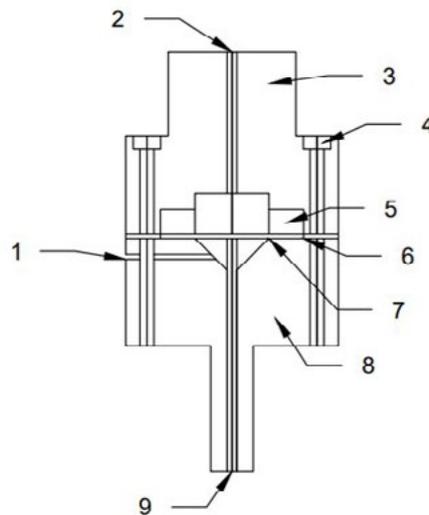
PROVE STANDARDIZZATE

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} , in ambiente d'idrogeno;
- Metodo C, per la determinazione della resistenza di un materiale metallico alla frattura assistita dall'idrogeno.

Il metodo A in Fig.1, standardizzato anche dalla norma ASTM F1459, misura e confronta le pressioni di rottura di un materiale in atmosfera inerte e in idrogeno. I gas impiegati in prova necessitano un elevato livello di purezza ($O_2 < 1 \text{ mL/L}$ e $H_2O < 3 \text{ mL/L}$). La norma ISO 11114-4 richiede vengano condotti una serie di test di pressurizzazione in elio e in idrogeno a diverse velocità di crescita della pressione, per individuare la condizione di carico di maggiore sensibilità. È possibile dunque ottenere una valutazione della suscettibilità alle varie velocità di pressurizzazione della camera, e individuare il rapporto $P'_{r, He} / P'_{r, H_2}$ tra la pressione di rottura della membrana in elio rispetto a quella in idrogeno. Perché il materiale sia compatibile con l'idrogeno tale rapporto deve essere non superiore a 2.

La prova è condotta su un disco di spessore 0.75 mm, poco rappresentativo delle reali dimensioni dei componenti che si intende analizzare generalmente, il provino è privo di difetti e la prova non fornisce un parametro ingegneristico usabile in progettazione ma solo un coefficiente di infragilimento il cui valore critico ($=2$) è definito su basi empiriche.



Key	
1	port for evacuation and flow adjustment
2	discharge port
3	upper flange
4	bolt hole
5	high-strength steel ring
6	disc
7	O-ring
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 della macchina di prova nell'autoclave, la misura dei parametri fisici e meccanici in un ambiente d'idrogeno ad alta pressione, e presenta anche notevoli problematiche di sicurezza quin-

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 precaricati 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 $K_{I,APP} = 1,5 \times 60/950 \times R_m \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{0.5})$. 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 revisione [10].

La norma ASME VIII Div. 3 [1] prevede la misura sia di un valore del parametro K_{IH} di tenacità dell'acciaio, sia della sua resistenza a fatica attraverso lo studio della curva $da/dN-DK$, utilizzando i metodi della meccanica della frattura secondo le modalità descritte nella norma. In questa norma è evidenziata la necessità di ottenere i parametri di interesse per ogni materiale, per ogni diverso procedimento di saldatura e per le tre microstrutture di un giunto saldato: materiale base, zona fusa, zona termicamente alterata.

La misura di K_{IH} deve essere condotta su almeno tre provini per tipo seguendo le indicazioni della norma ASTM E 1681 per quanto pertinente, il campione può essere sollecitato a carico o a deformazione costante ad un valore di K_{IAPP} stabilito dall'utilizzatore in base ad una preventiva valutazione mediante la MF, la norma fornisce anche una tabella di possibili valori di K_{IAPP} adottabili per acciai ferritici.

La misura del K_{IH} avviene tramite modalità di prova molto simili a quelle descritte precedentemente, a carico o deformazione costante su provini CT in autoclave con stringenti limiti di purezza per l'idrogeno, con durata analoga.

Al termine della prova si misura l'eventuale propagazione della cricca di fatica se l'avanzamento medio non supera 0,25 mm:

1. se la prova è stata condotta a carico costante $K_{IH}=K_{IAPP}$;
2. se la prova è stata condotta a deformazione costante $K_{IH}=1/2 K_{IAPP}$.

Se l'avanzamento supera 0,25 mm K_{IH} si calcola come previsto da ASTM E 1681 ai parr. 9.2.1 e 9.2.2. Si ottiene quindi in ogni caso un valore di K_{IH} . La norma ASME prevede poi ulteriori test di velocità di propagazione della cricca ($da/dn-DK$) secondo norma ASTM E 647, in ambiente analogo a quello delle prove precedenti, con una frequenza di prova inferiore a 0.1 Hz.

La logica della norma ASME è quindi diversa dalla norma ISO, in quanto quest'ultima è più generica nella selezione dei materiali compatibili, etichettandoli come tali solo in seguito a specifici test. La norma ASME invece, risulta più precisa per la scelta preventiva del materiale, e prevede

successivamente test meccanici per fornire specifici parametri da applicare poi nella progettazione del componente.

La norma ANSI/CSA CHMC 1 [7] prevede l'applicazione di una serie di modalità di prova per una valutazione generale della compatibilità di un materiale metallico in idrogeno. Sono sempre richiesti, come dalle norme precedenti, elevati tenori di purezza di idrogeno in autoclave ma la temperatura di prova, che in tutte le prove precedentemente citate è quella ambiente, deve essere scelta in modo da realizzare le condizioni di massimo infragilimento da idrogeno (Temperature of Maximum Hydrogen Embrittlement, TMHE), nella norma viene descritto come individuare tale temperatura. Nel Cap. 5 sono descritte le modalità di prova, mentre nel Cap. 6 è indicato il processo di qualifica (Fig.2) di un materiale. Inizialmente il metallo va caratterizzato mediante "slow strain rate test" su provini intagliati, solo per acciai inossidabili austenitici o leghe di alluminio si possono usare provini lisci. Il criterio di giudizio è basato sul valore del rapporto tra i valori medi dei carichi di rottura nel caso di provini intagliati (o il rapporto delle riduzioni delle aree di frattura per provini lisci) in idrogeno, ed in ambiente inerte. Se tale rapporto è superiore o uguale a 0.90 per acciai austenitici o leghe di alluminio il materiale è ritenuto adeguato. Altrimenti, il criterio generale per tutti gli altri materiali prevede che il rapporto tra i carichi di rottura dei provini intagliati nei due ambienti sia superiore a 0.50, e procedere in caso di esito positivo con ulteriori prove di fatica e di K_I o J_I per ottenere parametri di rilevanza ingegneristica da inserire nel calcolo delle strutture di interesse. Rispetto alla norma ASME Div. VIII, la norma ANSI/CSA CHMC 1-2014 non considera giunzioni saldate, caratterizza invece il comportamento a fatica dei materiali non solo con prove di MF ($da/dn-\Delta K$) ma anche con le tradizionali curve S-N e considera anche l'uso del parametro J_{IH} come misura della tenacità in idrogeno permettendo così la valutazione anche di materiali ad alto snervamento più moderni con elevati valori di tenacità in campo elasto-plastico.

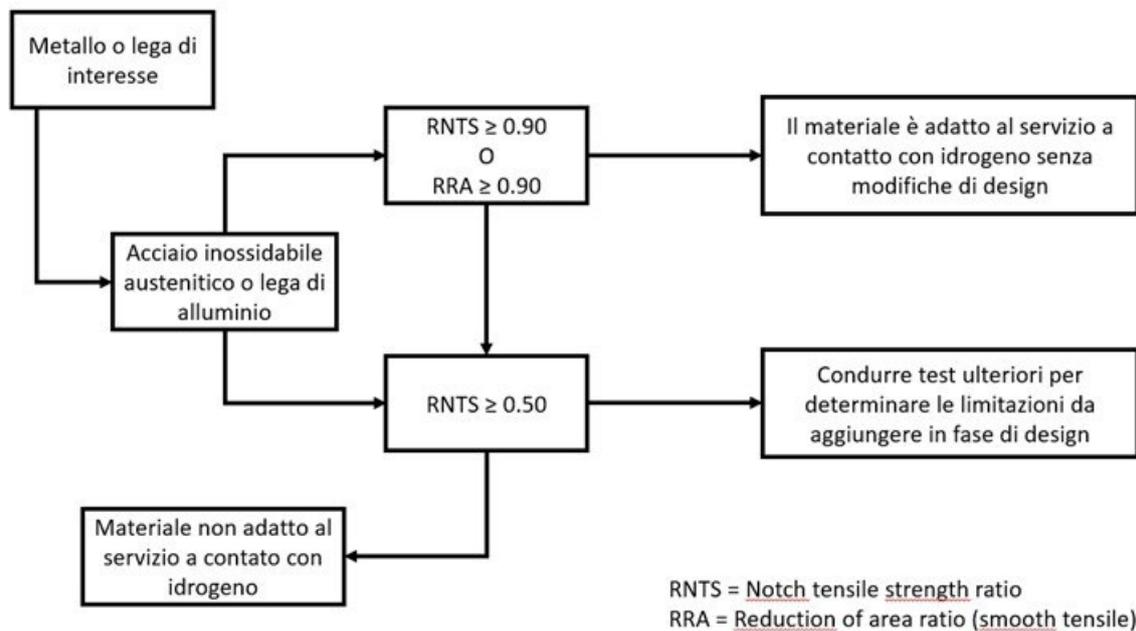


Fig.2 - Schema di qualifica di un materiale metallico secondo ANSI/CSA CHMC 1 / Flow diagram of the qualification procedure of a metallic material according to ANSI/CSA CHMC 1.

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 compatibilità di un materiale con l'idrogeno, ma possono utilmente essere realizzate per scopi diversi quali ad esempio un primo confronto comparativo di suscettibilità tra materiali diversi.

PROVE CON PRECARICA D'IDROGENO

A differenza delle prove standardizzate precedentemente, le prove di precarica prevedono un disaccoppiamento delle due fasi "esposizione ad un ambiente ricco di idrogeno – prova meccanica".

I metodi più adottati nella pratica per precaricare campioni di acciaio da sottoporre a prova meccanica sono:

1. la carica in idrogeno gassoso ad alta pressione ed alta temperatura (P fino a 100 MPa o superiori, T fino a 500°C);
2. la polarizzazione catodica in presenza di un opportuno

veleno di ricombinazione d'idrogeno, ad es. H₂S o solfuri, composti di As (III), tiourea.

Una volta precaricati i campioni possono essere sottoposti alle usuali prove meccaniche senza il vincolo costituito dall'autoclave intorno al provino e si possono anche eseguire prove che sarebbero precluse in autoclave, come ad es. le prove Charpy. Va tuttavia tenuto in considerazione che la durata delle prove deve essere compatibile con le tempistiche di desorbimento di idrogeno dal campione alla temperatura di prova. Con questo metodo di prova, le condizioni di afflusso di idrogeno alla zona di massima plasticizzazione all'apice della cricca sono sensibilmente differenti dalle prove simulate in ambiente, in quanto l'idrogeno fluisce dall'interno dalla massa del provino verso tali regioni e non dall'esterno. Prove con precarica e in presenza di idrogeno non sono di conseguenza perfettamente equivalenti. È complicato inoltre valutare in quali condizioni la concentrazione della precarica sia identificativa delle reali condizioni generate dall'ambiente che si desidera simulare.

PROVE IN POLARIZZAZIONE CATODICA

Attrezzando una macchina per prove meccaniche con

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.

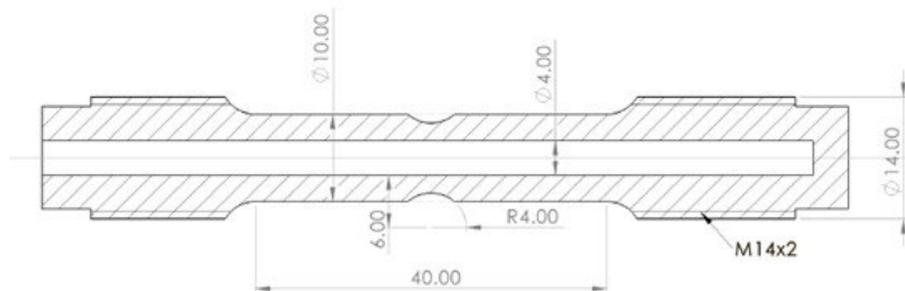


Fig.3 - Esempio di provino forato con intaglio esterno [20] / Hollow specimen with external notch [20].

Il provino tubolare permette di simulare correttamente sulla superficie interna le condizioni ambientali di pressione e temperature previste in esercizio ma impiegando una quantità molto limitata d'idrogeno (pochi ml), riducendo di conseguenza anche i rischi che ne concernono. La geometria, tuttavia, rende onerosa la realizzazione di intagli o precriccate, e le prove meccaniche eseguite su tali provini possono essere solo di trazione o fatica in trazione e necessitano un'elaborazione del complesso stato di sollecitazione, che presenta sia la classica componente di trazione assiale in combinazione con una componente di sollecitazione circonferenziale dovuta alla pressione. La prova in oggetto è attualmente stata sottoposta all'attenzione dell'attività normativa del comitato dell'ISO [21].

CONCLUSIONI

Attualmente esistono numerose normative e report che affrontano almeno in parte il problema dell'idrogeno gassoso in pressione a contatto con materiali metallici. Le norme ISO 11114-4, ASME VIII Div. 3, ANSI/CSA CHMC 1

affrontano tale problema proponendo prove standardizzate per la caratterizzazione della suscettibilità dei metalli ad un ambiente ricco di idrogeno gassoso ad alta pressione. I metalli che rispettano i parametri imposti da queste norme risultano quindi atti all'impiego a contatto con idrogeno gassoso.

Esistono tuttavia anche una serie di prove di caratterizzazione di metalli in idrogeno gassoso ad alta pressione non attualmente standardizzate, quali la pre-carica di idrogeno e il metodo del provino forato. Le prove non standardizzate forniscono generalmente un minor numero di informazioni, a causa di limiti geometrici imposti o delle condizioni ambientali differenti da quelle reali, tuttavia i costi risultano più contenuti, rendendole appetibili per test di caratterizzazione preliminari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASME VIII Div. 3 "Rules for Construction of Pressure Vessels", Article KD10 "Special Requirements for Vessels in Hydrogen Service"
- [2] ASME B31-12 "Hydrogen Piping and Pipelines"
- [3] ISO 11114 "Gas Cylinders - Compatibility of Cylinder and Valve Materials with Gas Content - Part 1 Metallic materials"
- [4] ISO 11114 "Gas Cylinders - Compatibility of Cylinder and Valve Materials with Gas Content - Part 4 "Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement".
- [5] ANSI/AIAA G-095 "Guide to Safety of Hydrogen and Hydrogen Systems"
- [6] NASA NSS 1740-16 "Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems"
- [7] ANSI/CSA CHMC 1-2014 "Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Metals"
- [8] EIGA IGC Doc 100/03/E "Hydrogen Cylinders and Transport Vessels"
- [9] EIGA - Hydrogen Pipeline systems - Doc121/14 2014
- [10] Bortolot, P.; Beretta, S.; Bellingardi, M. Fitness for Purpose Design of a Steel Cylinder for Hydrogen-Natural Gas Blends, Proceedings of the ASME 2011 Pressure Vessels & Piping Division Conference, 2011.
- [11] Michler, T.; Ebling, F.; Oesterlin, H.; Fischer, C.; Wackermann, K. Comparison of tensile properties of X60 pipeline steel tested in high pressure gaseous hydrogen using tubular and conventional specimen. Intern. Journ. of Hydr. Ener. 2022, 47, 34676-34688.
- [12] Zhao, H.; Wang, P.; Li, J.; Effect of vanadium content on hydrogen embrittlement of 1400 MPa grade high strength bolt steels. Intern. Journ. of Hydrog. Ener. 2021, 46, 34983-34997
- [13] Alnajjar, M.; Christien, F.; Bosch, C.; Wolski, K. A comparative study of microstructure and hydrogen embrittlement of selective laser melted and wrought 17-4 PH stainless steel. Mat. Sci. & Eng., 2020, 785, 139363.
- [14] Martiniano, G. A.; Leal, J. E.; Rosa, G. S.; Filho, W. W. B.; Paes, M. T. P.; Franco, S. D. Effect of specific microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of a modified AISI 4130 steel. Inter. Journ. of Hydr. Ener., 2021, 46, 36539-36556.
- [15] Herms, E.; Olive, J. M.; Puiggali, M. Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel. Mat. Sci. and Eng., 1999, A272, 279-283.
- [16] Wang, L.; Cheng, X.; Peng, H.; Zhao, W. P.; Cai, Z. Effect of tempering temperature on hydrogen embrittlement in V-containing low alloy high strength steel. Mat. Let., 2021, 302, 130327.
- [17] Wang, R. Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel. Corr. Sci. 2009, 51, 2803-2810.
- [18] Zakroczymski, T.; Glowacka, A.; Swiatnicki, W. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. Corr. Sci., 2005, 47, 1403-1414.
- [19] Faucon, L. E.; Boot, T.; Reimslag, T.; Scott, S. P.L; Liu, P.; Popovich, V. Hydrogen accelerated fatigue of API X60 pipeline steel & its weld. Metals, 2023, 13, 563.
- [20] Boot, T.; Reimslag, T.; Reinton, E.; Liu, P.; Walters, C. L.; Popovich, V. In-situ hollow sample setup design for mechanical characterisation of gas HE of pipeline steels & welds. Metals, 2021, 11, 1242.
- [21] ISO/CD 7039 "Metallic materials — Tensile testing — Method for evaluating changes of properties in a high-pressure gaseous environment using a hollow test piece".

Compatibility of metallic materials with high pressure gaseous hydrogen: applicable standards and non-standard tests

The blending of hydrogen gas within the natural gas (NG) transportation and distribution network will be a reality soon, inside the wider picture of the ecological transition to renewable sources. The compatibility of materials that will be employed for the transport of high pressures gaseous hydrogen needs to be thoroughly evaluated. Numerous existing standards and documents currently address this issue and will be discussed briefly and critically in this article, highlighting their strengths but also any shortcomings. Next, the issue of non-standardized characterization tests to evaluate the susceptibility of steels to HE (hydrogen embrittlement), such as hydrogen pre-charge, tests under cathodic polarization, and hollow specimen, will be addressed. Again, the advantages and limitations of non-standardized characterization tests will be critically discussed.

KEYWORDS: HYDROGEN, COMPATIBILITY, METALS, STANDARD, MECHANICAL TESTS, STEEL

[TORNA ALL'INDICE >](#)