



PROVINCIA AUTONOMA DI TRENTO



## RAPPORTO TECNICO

Interreg



Co-funded by  
the European Union

Alpine Space

AMETHYST

PIANO ENERGETICO AMBIENTALE  
PROVINCIALE 2021-2030



# EFFETTI DELL'IDROGENO SUI MATERIALI UTILIZZATI NEI GASDOTTI: REVISIONE DELLA LETTERATURA

08

AGOSTO 2024

**AGENZIA PROVINCIALE PER LE RISORSE IDRICHE E L'ENERGIA**  
ufficio studi e pianificazione delle risorse energetiche

Sede: Piazza Fiera, 3 - 38122 a Trento

Telefono: 0461.497310 Fax: 0461.497301

[www.energia.provincia.tn.it](http://www.energia.provincia.tn.it)

Email: [aprie@provincia.tn.it](mailto:aprie@provincia.tn.it) (PEC) : [aprie@pec.provincia.tn.it](mailto:aprie@pec.provincia.tn.it)



**POLITECNICO**  
MILANO 1863



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI E INGEGNERIA CHIMICA  
"GIULIO NATTA"

## Effetti dell'idrogeno sui materiali utilizzati nei gasdotti: revisione della letteratura

Documento redatto su richiesta di:

**APRIE**

***Agenzia Provinciale per le  
Risorse Idriche e l'Energia  
Ufficio Studi e Pianificazione  
delle Risorse Energetiche  
Provincia autonoma di Trento***

*Piazza Fiera 3  
38122 Trento*

Data: 28 giugno 2024

Autori: Marco Ormellese  
Fabio Bolzoni  
Giorgio Re  
Roberto Frassine  
Claudia Marano  
Isabella Denora

## SOMMARIO

La presente relazione riporta un'analisi di letteratura per gli effetti dell'idrogeno sui tipi di materiali che sono presenti nelle condotte gas attualmente in esercizio nella provincia di Trento. Per garantire l'intercambiabilità della miscela trasportata con il gas naturale delle diverse fonti possibili in Italia per la valutazione si è assunta una percentuale massima d'idrogeno in miscela del 20 % seguendo le indicazioni del comitato CEN TC 234.

Sulla base dei dati forniti relativi alle reti dei comuni di Trento e di Ala, la rete di distribuzione è realizzata per la quasi totalità in acciaio e per lo 0.5 % in polietilene (dati aggiornati al 31 dicembre 2020). Non sono presenti tratti in ghisa. Una parte della relazione (Allegato A) riguarda quindi i materiali metallici (in particolare l'acciaio) e un'altra (Allegato B) riguarda i polimeri (con approfondimenti sul polietilene).

Per quanto riguarda l'**acciaio**, in condotte realizzate nel rispetto delle Norme vigenti al momento della costruzione nel periodo dal 1956 ad oggi lo sforzo applicato dovuto alla pressione non supera il 28.6% dello snervamento minimo garantito del materiale essendo per la gran maggioranza delle condotte considerate anche molto minore. Le tubazioni lavorano in condizioni di sforzo quasi statico, con variazioni dovute a fluttuazioni della pressione di modesta entità. Inoltre, nella rete possono esistere punti di sovraccarico o che lavorino in condizioni di fatica che vanno eventualmente localizzati in modo specifico. Dall'analisi della letteratura, si può evincere che in presenza di idrogeno gassoso, le proprietà meccaniche degli acciai più rilevanti per la progettazione delle condotte (i.e. lo sforzo di snervamento) risultano sostanzialmente invariate. Al contrario, alcune proprietà meccaniche come la tenacità e la resistenza a fatica possono essere severamente degradate. Per quanto riguarda la tenacità, tale degrado si manifesta già a basse pressioni parziali d'idrogeno ma raggiunge un valore limite per valori di pressione d'idrogeno di poche decine di bar e anche a pressioni più elevate gli acciai di basso grado anche di vecchia produzione conservano valori di tenacità accettabili. Per quanto riguarda invece la resistenza a fatica, in presenza di pressioni di idrogeno anche moderate essa risulta notevolmente ridotta, ed è necessario quindi procedere con un'analisi più dettagliata per i casi di specifico interesse (ad esempio attraversamenti stradali).

Per le caratteristiche di fugacità e di infiammabilità dell'idrogeno e delle sue miscele deve essere posta una particolare attenzione alla prevenzione ed alla individuazione di eventuali fuoriuscite, anche piccole, soprattutto in ambienti confinati. In ogni caso, attualmente non esistono norme italiane o europee specifiche per la progettazione di nuove condutture o per la conversione di tubature già esistenti da adibire al trasporto di idrogeno e miscele di idrogeno. In modo molto cautelativo si può fare riferimento alle norme ASME specifiche per tubazioni e per recipienti in pressione e che si basano sostanzialmente su un approccio basato sulla meccanica della frattura. In particolare, esse richiedono la determinazione di una tenacità alla frattura in presenza di idrogeno,  $K_{IH}$ . La norma ASME B31.12 è applicabile correttamente a tubazioni con massima pressione operativa alta e quindi sono attinenti a rigore solo alle condotte di prima specie.

Per quanto riguarda invece i **polimeri**, non si riscontrano significativi effetti di degradazione delle proprietà del materiale in contatto con l'idrogeno. Particolare attenzione deve però essere posta al fatto che la permeabilità all'idrogeno è circa 10 volte maggiore rispetto a quella al metano per le minori dimensioni della molecola di idrogeno rispetto a quella del metano. Per questo motivo, una prima parte della relazione relativa ai polimeri è dedicata alla descrizione delle caratteristiche principali di questi materiali in modo da poter meglio comprendere l'interazione polimero/idrogeno. Sono poi riportati i principali risultati disponibili nella letteratura tecnico-scientifica riguardo gli effetti dell'interazione polimero/idrogeno. È importante però sottolineare che il nome generico di un polimero costituisce in sé solamente un'indicazione di massima delle sue caratteristiche; ciò rende di fatto impossibile, in base alla sola denominazione del prodotto, conoscere la sua esatta composizione e la sua struttura che condiziona fortemente l'interazione del materiale con l'idrogeno. Ad esempio, i dati di letteratura mostrano cambiamenti nel flusso di idrogeno con cambiamenti dello stato chimico-fisico e della cristallinità per i diversi polimeri. Per quanto riguarda infine le possibili interazioni fisiche tra idrogeno e polimero, esse sono solitamente osservate in modo significativo soltanto a pressioni di esercizio molto più elevate di quelle presenti nelle reti di distribuzione del gas.

In ogni caso, è opinione comune di letteratura che la perdita di gas dovuta alla permeazione rimanga comunque molto piccola e non ponga particolari problemi dal punto di vista della sicurezza, dell'economia e dell'ambiente nel caso delle tubazioni interrate in HDPE. In considerazione dell'elevata volatilità dell'idrogeno gassoso, tuttavia, gli effetti della diffusione possono diventare critici nel caso di applicazioni in condizioni di elevato confinamento

volumetrico. Per quanto riguarda infine i possibili effetti di degradazione a breve e a lungo termine, i dati di letteratura ad oggi disponibili non evidenziano particolari effetti dell'idrogeno gassoso sull'HDPE normalmente utilizzato nelle reti gas. Si segnalano infine due documenti di sintesi rilasciati rispettivamente da TEPPFA (*European Plastic Pipes and Fittings Association*) e da MarcoGaz (*Technical Association of the European Natural Gas Industry*) nei quali si afferma chiaramente che le tubazioni in HDPE per la distribuzione sono da ritenersi adatte per l'impiego sia con miscele CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> che con H<sub>2</sub> puro. Il comitato CEN 234 nel documento PD CEN/TR 17797:2022 "Gas infrastructure – Consequences of hydrogen in the gas infrastructure and identification of related standardisation need in the scope of CEN/TC 234" inserisce una tabella da cui si evince che per pressioni inferiori a 5 bar e per concentrazioni di idrogeno fino al 100%, non si evidenziano degli effetti sul polietilene delle tubazioni.

In conclusione, non emergono controindicazioni nell'usare una miscela fino al 20% in volume di idrogeno nelle attuali tubazioni in **polietilene** e in **acciaio** alle normali condizioni di esercizio della rete di distribuzione a Trento e Ala che operano rispettivamente a una pressione massima di 0.04 bar per il polietilene e di 12 bar per condotte di 3° specie in acciaio che corrispondono rispettivamente a 0, 008 e 2,4 bar di pressione parziale d'idrogeno. Tuttavia, è sempre opportuno tenere presente che condizioni di esercizio o materiali diversi da quelli analizzati potrebbero portare a rivalutare queste conclusioni. Ad esempio, in caso di condizioni di esercizio non comuni dovute a particolari carichi esterni ripetuti (ad esempio passaggio frequente di mezzi pesanti), variazioni periodiche della pressione di esercizio oppure pendii accentuati, si potrebbero configurare condizioni di sollecitazione a fatica per cui la presenza di idrogeno nelle tubazioni in acciaio potrebbe essere un fattore di aggravio. Per i polimeri, problematiche di sicurezza potrebbero invece insorgere in caso di confinamento volumetrico delle tubazioni in presenza di permeazione di idrogeno.

# ALLEGATO A

**Comportamento ed adeguatezza dei materiali  
metallici costituenti gli impianti gas in presenza di  
miscele CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e loro comportamento nel tempo:  
Stato dell'arte**

Data: 26 maggio 2024

Autori: Marco Ormellese  
Fabio Bolzoni  
Giorgio Re

# Indice

<b>1</b>	<b>Premessa.....</b>	<b>7</b>
1.1	Scopo del lavoro.....	7
1.2	Documenti ricevuti.....	7
1.3	Norme di riferimento .....	8
1.4	Bibliografia .....	8
<b>2</b>	<b>Scenario .....</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Rete di distribuzione di gas naturale di Novareti in Provincia di Trento.....</b>	<b>12</b>
3.1	Consistenza della rete.....	12
3.2	Materiali – Acciai.....	14
3.3	Sollecitazione applicata.....	15
<b>4</b>	<b>Infragilimento da idrogeno (HE) .....</b>	<b>17</b>
4.1	Formazione dell'idrogeno atomico .....	17
4.2	Penetrazione e diffusione di idrogeno.....	18
4.3	Solubilità dell'idrogeno.....	21
<b>5</b>	<b>Valutazione compatibilità acciai da condotta con idrogeno gassoso .....</b>	<b>22</b>
5.1	Prove di trazione .....	23
5.2	Prove di tenacità.....	25
5.3	Prove di fatica .....	30
<b>6</b>	<b>Prove per la qualifica dei materiali metallici all'uso in idrogeno .....</b>	<b>32</b>
<b>7</b>	<b>Norme sulla progettazione e realizzazione di condotte e recipienti in pressione contenenti idrogeno.....</b>	<b>33</b>
<b>8</b>	<b>Controllo delle perdite .....</b>	<b>33</b>
<b>9</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>34</b>

## 1. Premessa

La Provincia di Trento fra le attività dello “Studio di fattibilità nell'ambito del progetto europeo AMETHyST sulla miscelazione dell'idrogeno verde o rinnovabile al gas naturale in un sistema integrato di produzione e distribuzione esistente a servizio di un centro abitato turistico di montagna” ha siglato con il Politecnico di Milano un accordo con l'obiettivo di verificare il comportamento e l'adeguatezza dei materiali costituenti gli impianti di distribuzione di gas naturale attualmente in esercizio in presenza di miscele di gas naturale (GN) e idrogeno (H<sub>2</sub>) e valutare il loro comportamento nel tempo.

Le attività prevedono la redazione di un documento che illustri quanto è riportato nella letteratura scientifico-tecnica sul tema riguardante la compatibilità dei materiali usualmente impiegati in campo negli impianti di distribuzione di gas naturale con idrogeno o miscele di idrogeno e gas naturale.

### 1.1 Scopo del lavoro

Lo scopo della ricerca è l'esecuzione di uno stato dell'arte al fine di definire se i materiali specificamente utilizzati nella rete di distribuzione di gas naturale di Novareti SpA in Provincia di Trento siano compatibili con miscela GN/H<sub>2</sub> nelle condizioni di esercizio dichiarate. Sulla base dei dati forniti relativi alle reti di Trento e di Ala, la rete di distribuzione oggetto della presente relazione è realizzata per la quasi totalità in acciaio e per lo 0.5 % in polietilene (dati aggiornati al 31 dicembre 2020). Questo rapporto è relativo solo ai **materiali metallici**.

### 1.2 Documenti ricevuti

Doc. #1 Stato di Consistenza 113792\_22205.

Doc. #2 Cartella “34568\_ALA\_022001\_ALA”

Doc. #3 Messaggio 11 aprile 2024

Doc. #4 Messaggio 23 aprile 2024

Doc. #5 ALA.xlsx

### 1.3 Norme di riferimento

Std. #1 Circolare del Ministero dell'Interno nr. 56 16/05/64

Std. #2 Ministero dell'Interno D.M. 24/11/84 – Norme di sicurezza antincendio per il trasporto, la distribuzione, l'accumulo e l'utilizzazione del gas naturale con densità non superiore a 0,8.

Std. #3 Ministero dello Sviluppo Economico D.M. 16/04/08 – Regola tecnica per la progettazione, costruzione, collaudo, esercizio e sorveglianza delle opere e dei sistemi di distribuzione e di linee dirette del gas naturale con densità non superiore a 0,8.

- Std. #4 UNI EN 10208-1 – Tubi di acciaio per condotte di fluidi combustibili – Condizioni tecniche di fornitura – Tubi della classe di prescrizione A e relativa equivalenza alla API 5L (norma ritirata in data 01/11/2012).
- Std. #5 UNI EN ISO 3183 – Industrie del petrolio e del gas naturale - Tubi di acciaio per i sistemi di trasporto per mezzo di condotte (sostituisce la UNI EN 10208-1 dal 01/11/2012).
- Std. #6 UNI 9034 – Tubazioni per la distribuzione del gas con pressione massima di esercizio (MOP) minore o uguale 0,5 MPa (5 bar) - Materiali e sistemi di giunzione.
- Std. #7 API 5L Line Pipe
- Std. #8 ASME B31.12 – Hydrogen Piping and Pipelines.
- Std. #9 ASME VIII Div.3 – Rules for construction of pressure vessels. Division 3 - Alternative rules for construction of high pressure vessels.
- Std. #10 ISO 11114 “Gas Cylinders - Compatibility of Cylinder and Valve Materials with Gas Content Part 1 Metallic materials, e Part 4 “Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement”
- Std. #11 ANSI/CSA CHMC 1-2014 “Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Metals”

#### 1.4 Bibliografia

- Bib #1 PD CEN/TR 17797:2022 “Gas infrastructure – Consequences of hydrogen in the gas infrastructure and identification of related standardisation need in the scope of CEN/TC 234”
- Bib #2 Pedferri, P. Corrosion Science & Engineering – Springer (2018).
- Bib #3 Gangloff, R.P.; Somerday, B.P. Ed. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, 2012, Vol 1, Woodhead Publishing.
- Bib #4 Woodtli, J.; Kieselbach, R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking Engineering Failure Analysis, 2000, Vol 7, 427-450.
- Bib #5 Cottis, RA - Shreir's corrosion. Oxford: Elsevier (2010).
- Bib #6 Martin, M.L.; Connolly, M.J.; DelRio F.W. Hydrogen embrittlement in ferritic steels Appl. Phys. Rev. 2020, Vol 7, 041301.
- Bib #7 Hayden, Stalheim - ASME B31.12 hydrogen piping & pipeline code design rules - PVP 2009

- Bib #8 Duprez et al. - HE of high strength low alloy (HSLA) steels & their welds - in Gangloff Somerday - Gaseous HE of materials in energy technologies Vol 1.
- Bib #9 Moro et al. - HE susceptibility of a high strength steel X80 - Mat. Sci & Eng. A 2010
- Bib #10 Duncan et al. - Tensile testing of C-steel in high pressure H<sub>2</sub> - Proc ASME PV & Piping 2007
- Bib #11 Stalheim et al. - Microstructure & mechanical property performance of commercial grade API pipeline steels in high-pressure H<sub>2</sub> - IPC 2010
- Bib #12 DVGW Project SyWeSt H<sub>2</sub> - Investigation of Steel Materials for Gas Pipelines and Plants for Assessment of their Suitability with Hydrogen - Final Report Jan. 2023
- Bib #13 San Marchi et al. - H compatibility of structural materials in NG networks 2021
- Bib #14 Capelle, J., J. Gilgert, and G. Pluvinage. "Hydrogen effect on fatigue and fracture of pipe steels." *Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz*, Metz, France (2009)
- Bib #15 Amaro et al. - Development of a model for HA fatigue crack growth of pipeline steel - J Press Vess & Techn 2018

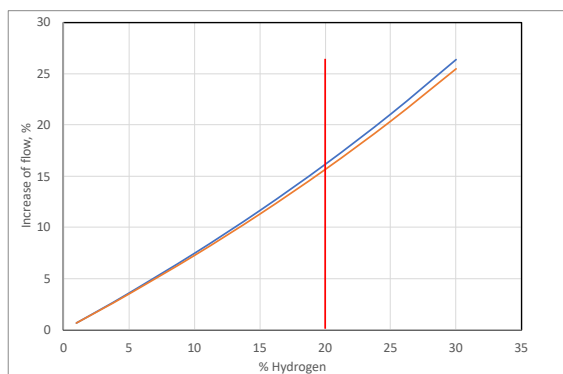
## 2. Scenario

Nella prospettiva di transizione verso un futuro di energia sostenibile che preveda anche una drastica riduzione delle emissioni antropiche di CO<sub>2</sub> l'idrogeno è visto come un possibile vettore energetico che possa sostituire il gas naturale come combustibile gassoso e a questo scopo sono in atto numerose iniziative di studio delle caratteristiche di questo gas e delle problematiche connesse a tutte le fasi del suo ciclo di uso dalla produzione all'utilizzazione finale.

Fra le altre attività vi sono quelle per la valutazione della possibilità di miscelazione dell'idrogeno con il gas naturale e del suo trasporto e distribuzione attraverso le reti già esistenti. Il comitato CEN/TC 234 nel documento PD CEN/TR 17797:2022 "Gas infrastructure – Consequences of hydrogen in the gas infrastructure and identification of related standardisation need in the scope of CEN/TC 234" [Bib #1] esamina le necessità normative per la possibile utilizzazione di queste miscele garantendo quei criteri d'intercambiabilità dei gas che sono oggi alla base degli interscambi commerciali del gas naturale e che sono necessari per minimizzare l'impatto sugli utilizzatori dell'introduzione di questo "nuovo" combustibile.

A tale scopo individua un valore intorno al 15-20% come limite massimo di contenuto d'idrogeno in queste miscele affinché i parametri d'intercambiabilità: potere calorifico, indice di Wobbe, ecc., rimangano entro limiti accettabili.

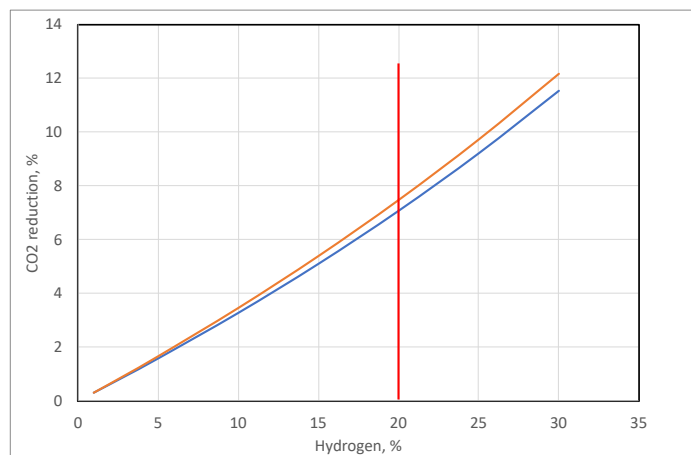
Bisogna sottolineare che l'idrogeno ha un potere calorifico per unità di volume molto inferiore a quello del GN, infatti mentre l'idrogeno ha un Potere Calorifico Inferiore, PCI, di 10,67 MJ/m<sup>3</sup> ed uno superiore, PCS, di 12,63 MJ/m<sup>3</sup>, per il GN possiamo indicativamente dare i valori di 35 e 39 MJ/m<sup>3</sup> rispettivamente per il PCI e per il PCS, questi sono valori medi fra quelli che si possono sperimentalmente misurare su gas di diversa provenienza e quindi di composizione un poco diversa. Una conseguenza molto rilevante di questo fatto è che per ottenere la medesima portata in termini energetici, qualora si usino miscele H<sub>2</sub>/GN, si deve incrementare la velocità di flusso volumetrico nella misura indicata nella Fig. 1.



*Fig. 1 Incremento di portata volumetrica a pari portata in energia per le miscele H<sub>2</sub>/GN calcolata sul PCI curva blu o sul PCS curva arancio.*

Per una miscela al 20% d'idrogeno la portata volumetrica deve essere incrementata di circa il 16% per mantenere costante quella energetica, o, in altre parole, si deve consumare circa 1,16 m<sup>3</sup> di miscela per ottenere la stessa energia di 1 m<sup>3</sup> di metano, ovviamente a parità di tecnologia d'uso.

Da questo deriva che la minor emissione di CO<sub>2</sub> è dell'ordine di 7,1-7,5 % per la medesima miscela al 20% d'idrogeno prima detta, Fig. 2.



*Fig. 2 Riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> per le miscele H<sub>2</sub>/GN calcolata sul PCI curva blu o sul PCS curva arancio.*

Nel documento CEN prima citato [Bib #1] si considerano anche le problematiche di uso dei materiali metallici o polimerici usati a contatto con miscele GN/H<sub>2</sub> e si sintetizza lo stato dell'arte delle conoscenze nella tabella qui allegata.

**Table 3 — Hydrogen tolerance of piping material used in natural gas infrastructure**

Pressure [bar g]	Materials	≤ 2 Vol.-%	≤ 5 Vol.-%	≤ 10 Vol.-%	Up to 100 Vol.-%
< 5,0	Steel	✓	✓	✓	✓ <sup>a</sup>
	Stainless steel	✓	✓	✓	✓
	Copper (alloys)	✓	✓	✓	—
	Multilayer/PEX	✓			
	PE	✓	✓	✓	✓
< 8,0	Steel	✓	✓	✓	—
	Stainless steel	✓	✓	✓	—
	Copper (alloys)	✓	—	—	—
	PE	✓	✓	✓	✓
< 10,0	Steel	✓	✓	✓	
	Stainless steel	✓	✓	✓	
	Copper (alloys)	✓			
	PE	✓			
< 60,0	Steel				
	Stainless steel				
	Copper (alloys)				
	PE				
<b>Key</b>					
✓: No effect expected					
—: No short-term effect expected					
empty box: not part of the study findings at time when drafting this document					
<sup>a</sup> till 20 Vol.-%					

NOTE Consideration should be given to historic materials remained in networks.

*Tab. 1 Tabella di compatibilità dei materiali con miscele GN/H<sub>2</sub>.*

Infine aggiungiamo che per il progetto si è assunta l'ipotesi che l'iniezione dell'idrogeno in rete sia realizzata a valle della consegna del gas da parte del trasportatore SNAM e in condotte con pressione massima non superiore a 1,2 MPa (condotte di 3° specie).

### 3. Rete di distribuzione di gas naturale di Novareti in Provincia di Trento

#### 3.1 Consistenza della rete

Sulla base del documento fornito dalla Provincia di Trento, denominato “Stato di Consistenza 113792\_22205” [Doc #1] e del documento “ALA.xlsx” [Doc #5] aggiornati al 31 dicembre 2020, e riportanti i dati delle reti di distribuzione delle città di Trento e di Ala si è effettuata un’analisi preliminare della rete e di alcune sue caratteristiche utili per la valutazione della sua possibile risposta all’introduzione d’idrogeno in miscela con gas naturale considerando i dati forniti come significativi dell’intera rete di Novareti in provincia di Trento.

Per quanto riguarda la consistenza impiantistica, la rete considerata si estende per circa 544 km, è realizzata quasi interamente in acciaio (99,5%) con circa 2,7 km (0,5%) in polietilene ad alta densità non sono presenti tratti in ghisa.

Le Figg. 3 e 4 riportano più in dettaglio i dati di sviluppo della rete nel tempo a partire dal 1956 fino al 2020.

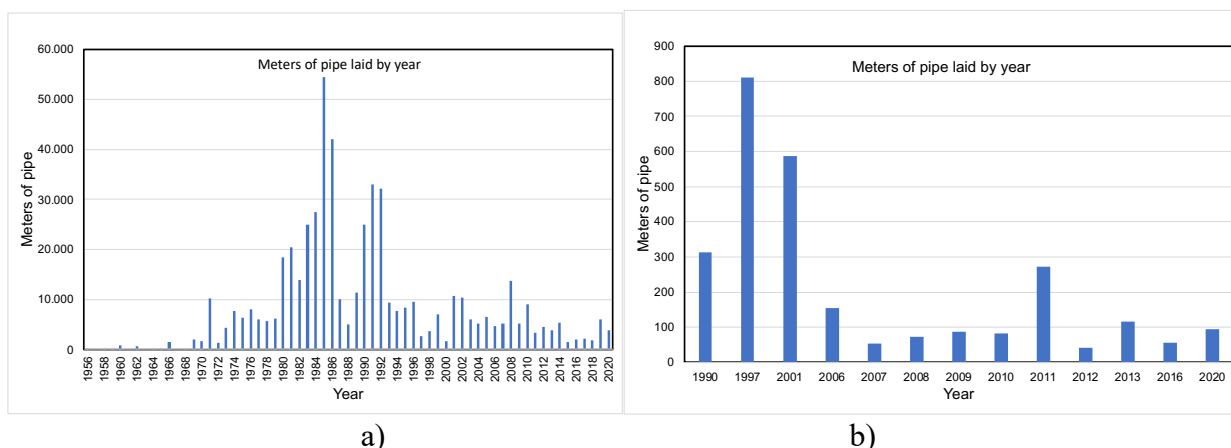


Fig. 3 - Metri di condotta posata per anno di costruzione a) in acciaio, b) in polietilene

Nella Fig. 4 sono evidenziate le date di approvazione delle Norme o dei Decreti Ministeriali che regolamentano la realizzazione di condotte per il trasporto e la distribuzione di gas naturale in Italia e segnatamente le Norme e i Decreti:

- Circolare del Ministero dell’Interno nr. 56 16/05/64 [Std #1];
- D.M. 24/11/84 – Norme di sicurezza antincendio per il trasporto, la distribuzione, l’accumulo e l’utilizzazione del gas naturale con densità non superiore a 0,8 [Std #2];
- D.M. 16/04/08 – Regola tecnica distribuzione [Std #3].

La Fig. 5 riporta invece la distribuzione della rete in esercizio in funzione del diametro della condotta.

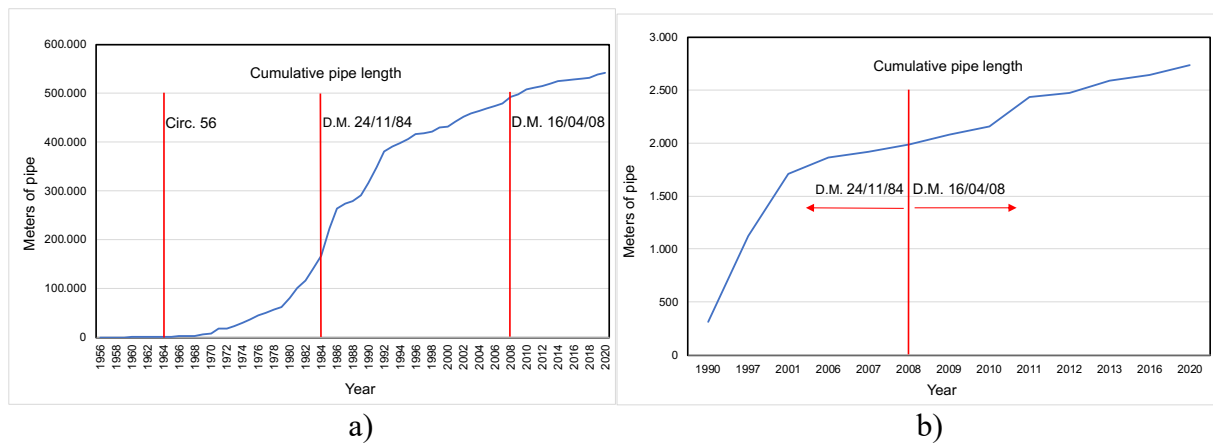


Fig. 4 . Metri di condotta totali posati fino al 2020 a) in acciaio, b) in polietilene

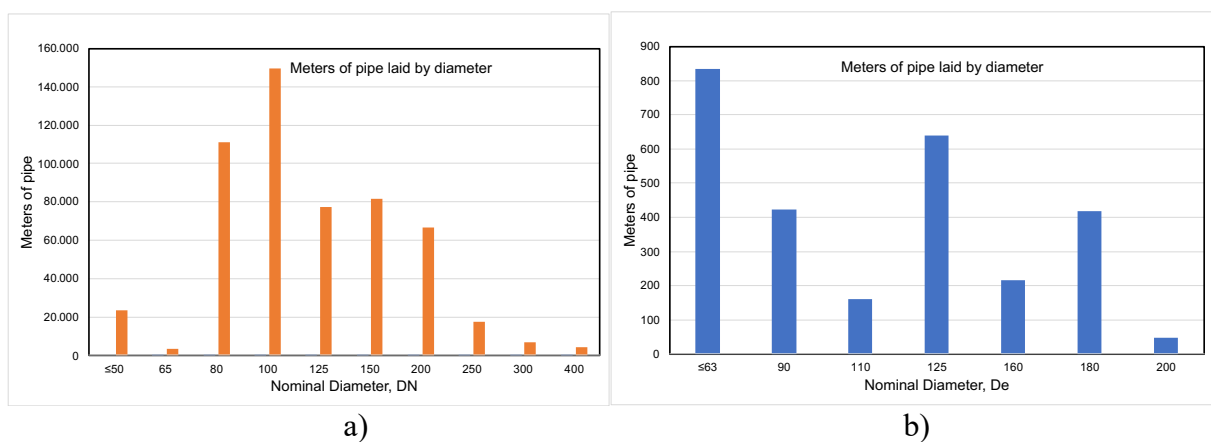


Fig. 5 – Metri di condotta posati per diametro a) in acciaio, b) in polietilene

Come si rileva dalla Fig. 5 quasi il 90% delle condotte d’interesse in acciaio ha un diametro compreso tra DN 80 e DN 200 mentre il diametro massimo nell’intera rete è DN 400.

La distribuzione per pressione è infine riportata nella Fig. 6. Con la designazione AP (alta pressione) s’intendono le condotte di 3<sup>a</sup> specie, con MP (media pressione) s’intendono quelle di 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> specie ed infine con BP (bassa pressione) s’intendono quelle di 7<sup>a</sup> specie. L’estensione delle tre tipologie per le condotte in acciaio è così distribuita: AP 10,5 km (1,9%), MP 136 km (25,1%), BP 395 km (73,0%), mentre le condotte in polietilene sono tutte di 7<sup>a</sup> specie, BP, ovvero con pressione massima non superiore a 0,004 MPa (0,04 bar).

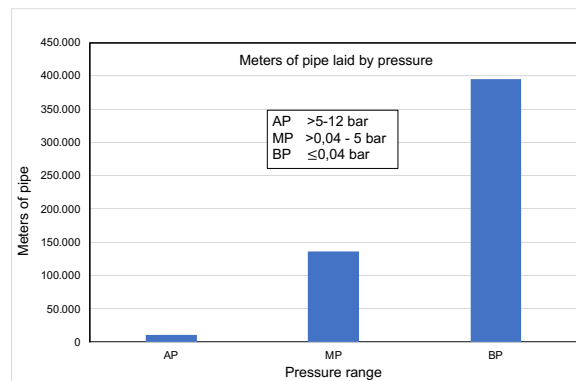


Fig. 6 - Metri di condotta in acciaio posati in funzione della pressione massima d'esercizio.

### 3.2 Materiali – Acciai

Riguardo agli acciai con i quali questa rete è stata realizzata ci sono state fornite indicazioni molto generiche, nella e-mail del 23/04/24 si riportano infatti le seguenti indicazioni:

- Acciaio al carbonio 265
- Acciaio al carbonio 375 per i pezzi speciali e gli attraversamenti fuori terra
- Nei capitolati di appalto invece era usata la dicitura “acciaio nero”

Dovendo queste condotte essere realizzate nel rispetto della normativa vigente all'atto della costruzione possiamo evincere che i materiali che le costituiscono rispettano, in dipendenza dall'anno di costruzione, le prescrizioni generali di composizione e proprietà meccaniche indicate dai documenti: [Std #4], [Std #5] e [Std #6]. Possiamo quindi affermare che in generale si tratta di acciai al carbonio o carbonio/manganese con basso contenuto di carbonio, a microstruttura ferritico/perlitica, allo stato di trattamento termico di normalizzazione, con carico di snervamento non superiore a 360 MPa equivalente a X52 secondo la normativa API 5L [Std #7] internazionalmente adottata per gli acciai da condotta e non inferiore a 175 MPa, grado minimo previsto dalla citata Norma.

La qualità di questi acciai è migliorata via via negli anni per il progresso generale delle tecnologie produttive delle acciaierie che hanno portato verso materiali sempre più “puliti” ovvero con miglior controllo degli elementi alliganti ed anche di quelli nocivi (soprattutto zolfo e fosforo), riduzione del contenuto di inclusioni non metalliche quindi riduzione dei fenomeni di delaminazione, segregazione, ecc., di conseguenza si sono ottenuti materiali sempre più omogenei, con miglioramento della saldabilità e della tenacità sia in termini di shelf energy sia come temperatura di transizione.

Si ritiene inoltre trattarsi per lo più di tubi prodotti con la tecnologia senza saldatura (seamless) o più raramente di tubi saldati elettricamente senza metallo d'apporto (Electric Resistance Welding, ERW).

Le condotte in acciaio sono poi state realizzate mediante saldatura testa a testa delle singole barre di tubo salvo probabilmente alcune giunzioni filettate negli impianti o negli stacchi d'utenza quando permesso dalle Norme.

### 3.3 Sollecitazione applicata

Le Norme ed i Decreti Ministeriali prima citati [Std #1-Std #3] hanno fornito nel tempo anche i criteri secondo i quali le condotte devono essere progettate; i criteri di progettazione, adottati lungo l'arco temporale di nostro interesse, non differiscono in maniera sostanziale l'uno rispetto all'altro, talvolta richiedendo nel tempo condizioni meno conservative per il progressivo miglioramento delle tecniche di produzione dei tubi e di realizzazione delle condotte in campo, evidenziamo in particolare le prescrizioni relative a:

- Fattore di sicurezza (K): lo spessore minimo di progetto è ottenuto mediante applicazione della formula di Mariotte (in
- 
- 
- *Fig. 7* si riporta un estratto del D.M. 24 novembre 1984), che contiene un fattore di sicurezza che dipende dalla specie della condotta e si è evoluto nel tempo. In particolare, i tubi posati dal 1964 fino all'entrata in vigore del decreto del 24 Novembre 1984 sono stati progettati considerando un valore di K più conservativo ( $K = 2$  per condotte di 1<sup>a</sup> specie,  $K = 4$  per tutte le altre); nel 1984 tale valore è stato poi diminuito a  $K = 1,4$  per condotte di 1<sup>a</sup> specie e  $K = 3,5$  per tutte le altre. Tali modifiche sono state in seguito confermate anche dal decreto 17 Aprile 2008, rendendo in ultima analisi le tubazioni progettate fino al 1984 più
- Spessori minimi: qualora però l'applicazione della formula di Mariotte porti a un valore di spessore troppo esiguo soprattutto per i diametri più piccoli e le pressioni minori, le Norme impongono uno spessore minimo di progetto da adottare in funzione del diametro della condotta, anche sotto questo aspetto la Circolare 56 del 1964 è la più conservativa, come è possibile evincere dalla comparazione dei valori presenti in *Fig. 7*.

### 2.2.1. Calcolo dello spessore minimo dei tubi

Lo spessore minimo dei tubi, inteso come spessore nominale diminuito della tolleranza negativa garantita di fabbricazione, non deve essere minore dello spessore calcolato con una delle seguenti formule:

1.  $T_c = (P D_e)/(20 \sigma E)$  ove sia prefissato  $D_e$ 
  1. oppure
2.  $T_c = (P D_i)/(20 \sigma E - 2P)$  ove sia prefissato  $D_i$

dove:

1.  $T_c$  = spessore di calcolo del tubo (mm)
2.  $P$  = pressione di progetto (bar)
3.  $D_e$  = diametro esterno di progetto del tubo (mm)
4.  $D_i$  = diametro interno di progetto del tubo (mm)
5.  $\sigma$  = tensione ammissibile (N/mm<sup>2</sup>)
6.  $E$  = fattore di efficienza del giunto;  
il valore di  $E$  si pone uguale a 1 ai fini dell'applicazione della presente normativa.

#### a

**Art. 19.** - Il tubo da usare viene scelto, nella tabella di fabbricazione, fra quelli aventi lo stesso diametro esterno, con spessore immediatamente superiore a quello teorico calcolato. In ogni caso lo spessore del tubo non deve essere inferiore a:

- 2 m/m per diametro esterno fino a 30 m/m.
- 2,6 m/m per diametro esterno da 31 a 65 m/m.
- 2,9 m/m per diametro esterno da 66 a 160 m/m.
- 4 m/m per diametro esterno da 161 a 325 m/m.
- 5 m/m per diametro esterno da 326 a 525 m/m.
- 5,9 m/m per diametro esterno da 526 a 730 m/m.
- 7,1 m/m per diametro esterno da 527 a 930 m/m.

#### b

### 2.2.3. Minimo spessore ammesso

Qualora dall'applicazione delle formule di cui al punto 2.2.1 risultino spessori di calcolo inferiori a quelli sottoriportati dovranno essere adottati almeno questi ultimi:

1. 1,8 mm per diametri esterni fino a 30 mm
2. 2,3 mm per diametri esterni oltre 30 e fino a 65 mm
3. 2,6 mm per diametri esterni oltre 65 e fino a 160 mm
4. 3,5 mm per diametri esterni oltre 160 e fino a 325 mm
5. 4,5 mm per diametri esterni oltre 325 e fino a 450 mm
6. 1%  $D_e$  per diametri esterni oltre 450 mm

*Fig. 7 – Calcolo dello spessore minimo con la formula di Mariotte secondo DM 24.11.1984 e comparazione spessori minimi ammessi a) Circolare 56 del 1964 e b) Decreto del 24 Novembre 1984.*

Da tutto ciò risulta che la sollecitazione applicata alle condotte di nostro interesse e dovuta alla sola pressione del gas non può mai superare il 28,6% (1/3,5) del carico di snervamento dell'acciaio, inoltre con acciai con carico di snervamento almeno pari a 200 MPa tutte le condotte costituenti la rete di Novareti in Provincia di Trento da noi considerata e con spessore pari al minimo ammesso riportato in Fig. 7 hanno coefficiente di sicurezza reale largamente superiore a 3,5 e le condotte di 7° specie di allacciamento all'utente finale hanno coefficiente di sicurezza addirittura superiore a 1000.

Quanto sopra esposto si riferisce alla sola componente di sollecitazione dovuta alla pressione, ma una condotta interrata può essere sollecitata da carichi esterni statici o variabili. Citiamo come esempi quelli dovuti all'interazione con il terreno entro il quale la condotta è immersa: attraversamenti stradali o in terreni instabili in pendio, oppure quelli dovuti a punti di vincolo: pozzetti, gruppi di riduzione, stacchi d'allacciamento utente, ecc. In generale queste sollecitazioni non sono specificamente calcolate in fase di progetto ed i punti potenzialmente di maggior sollecitazione devono essere ricercati sulla base dell'esperienza pregressa del Gestore della rete.

Anche per quanto riguarda situazioni di una possibile condizione di sollecitazione a fatica bisogna fare riferimento all'esperienza del Gestore della rete, sulla base delle informazioni disponibili la fatica non è un problema riscontrato nelle reti di distribuzione di gas naturale infatti la possibile fluttuazione della pressione di rete è molto modesta e ha una frequenza molto bassa (minore di un ciclo al giorno) ed eventualmente il fenomeno si può riscontrare in attraversamenti non protetti di strade ad intenso passaggio di traffico pesante o nei riduttori o nelle valvole per effetti fluidodinamici.

## 4. Infragilimento da idrogeno (HE)

La presenza di idrogeno all'interno di una matrice metallica ne altera le proprietà, in particolare quelle meccaniche questo fenomeno è noto come "infragilimento da idrogeno". La letteratura al riguardo è molto articolata e ricca, e tra i molti articoli e testi menzioniamo alcuni dei più recenti e completi [Bib #2 – Bib #6].

L'idrogeno può penetrare in un metallo anche a temperatura ambiente con un processo in più stadi, più precisamente:

1. Formazione di un atomo d'idrogeno chemiadsorbito sulla superficie del metallo;
2. Assorbimento dell'atomo all'interno del reticolo cristallino del solido;
3. Diffusione dell'idrogeno atomico entro il metallo.

### 4.1 Formazione dell'idrogeno atomico

I meccanismi di formazione d'idrogeno atomico a bassa temperatura sulla superficie di un metallo sono essenzialmente due ovvero:

1. La reazione elettrochimica di riduzione dello ione idrogeno  $H^+ + e^- \rightarrow H$ ;
2. La dissociazione della molecola d'idrogeno gassoso  $H_2 \rightarrow 2H$ .

Della prima non tratteremo in quanto non è pertinente all'oggetto di questa relazione, ricordiamo solo che questo fenomeno si manifesta già nelle condotte in acciaio protette catodicamente nelle quali la corrente di protezione genera idrogeno in quantità tanto maggiore quanto minore è il potenziale di protezione e questo è il motivo per il quale è necessario un attento e costante monitoraggio delle condizioni di protezione per evitare il fenomeno detto di "sovraprotezione". In un'atmosfera contenente idrogeno gassoso invece sono presenti molecole biatomiche d'idrogeno che interagiscono con la superficie metallica sulla quale impattano, tra una molecola d'idrogeno ed il metallo si stabilisce un debole legame ed una frazione di queste molecole si dissocia in idrogeno atomico chemiadsorbito. L'entità del fenomeno, ovvero la densità superficiale di atomi d'idrogeno adsorbito, dipende dallo stato della superficie, ad es. dalla presenza di ossidi o di strati superficiali a struttura particolare, dalla pressione relativa dell'idrogeno, dalla temperatura e dalla composizione del gas.

#### 4.2 Penetrazione e diffusione di idrogeno

Per le piccole dimensioni del suo atomo e per l'interazione elettronica con il metallo, l'idrogeno adsorbito penetra nel reticolo e diffonde al suo interno (Fig. 8).

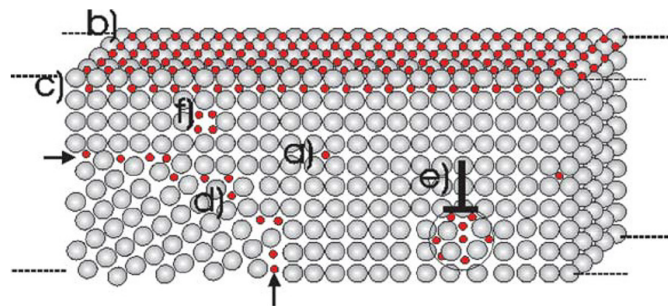


Fig. 8 b) H adsorbito sulla superficie, c) primo stadio di assorbimento di H nel reticolo, a) H interstiziale, d) H al bordo di grano, e) H su una dislocazione, f) H in una vacanza. All'interno del metallo l'idrogeno trova alloggio in siti diversi, innanzitutto in un reticolo ideale privo di difetti occupa posizioni particolari, i cosiddetti siti interstiziali, che geometricamente offrono uno spazio maggiore (Fig. 8 punto a, Fig. 9).

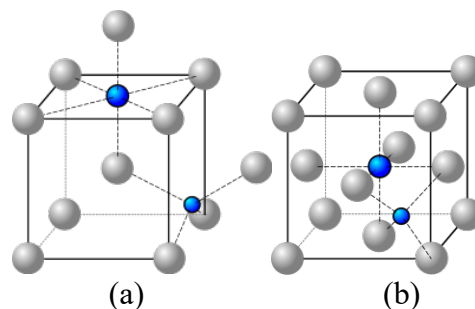


Fig. 9 Siti interstiziali ottaedrici (sfera blu grande) e tetraedrici (sfera blu piccola) nei reticoli cubico a corpo centrato, ccc, (a) e cubico a facce centrate, cfc, (b).

Inoltre si può collocare in corrispondenza di vacanze reticolari (area f in Fig. 8), in ogni zona nella quale il reticolo risulti distorto: bordi di grano (Fig. 8 d), interfacce di fasi diverse, dislocazioni (Fig. 8 e), in corrispondenza di atomi di elementi alliganti con i quali abbia una

elevata affinità chimica ovvero forme composti più o meno stabili. Ogni tipo di sito possibile è caratterizzato da una propria energia di legame con l'idrogeno, quanto più questa è alta tanto più l'atomo d'idrogeno risulta vincolato alla specifica posizione e si parla quindi di "trappole" più o meno reversibili.

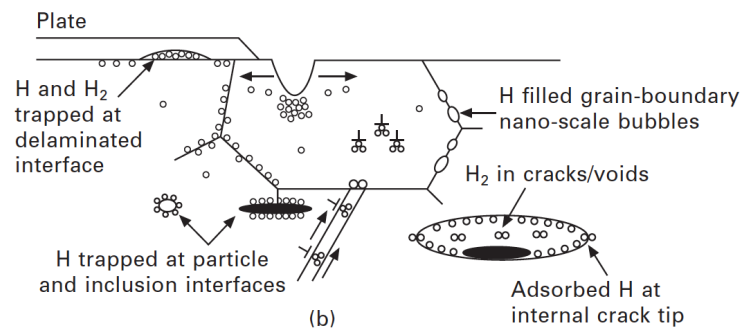


Fig. 10 Rappresentazione schematica di possibili siti "trappola"

L'idrogeno può diffondere all'interno di un metallo seguendo in prima approssimazione le leggi di Fick, in particolare la prima fornisce informazioni circa il flusso d'idrogeno in un materiale in condizioni stazionarie, quindi ad es. in un materiale dopo un tempo di servizio sufficientemente lungo:

$$J_H = -D \text{ grad } C_H$$

Ovvero l'idrogeno fluisce in senso contrario al gradiente di concentrazione ed è proporzionale a questo secondo un coefficiente di diffusione,  $D$ , che aumenta fortemente con la temperatura con una relazione di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

dove  $D_0$  è il termine pre-esponenziale,  $\Delta H$  l'energia di attivazione,  $R$  la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura assoluta.

Se il flusso è in una sola direzione, ad es. attraverso lo spessore di un tubo, la prima legge di Fick può essere scritta in forma semplificata come:

$$J_H = -D * \partial C_H / \partial x$$

Il coefficiente di diffusione non è una costante del materiale ma dipende da numerosi fattori tra i quali la microstruttura e il tipo e la quantità di trappole presenti giocano un ruolo molto importante, la sua misura è complessa in quanto dipende sia dalla diffusione nel reticolo che da tutti i fenomeni d'intrappolamento reversibile o irreversibile. Il risultato può pertanto variare anche di ordini di grandezza in materiali nominalmente simili come si può osservare nella Fig. 11.

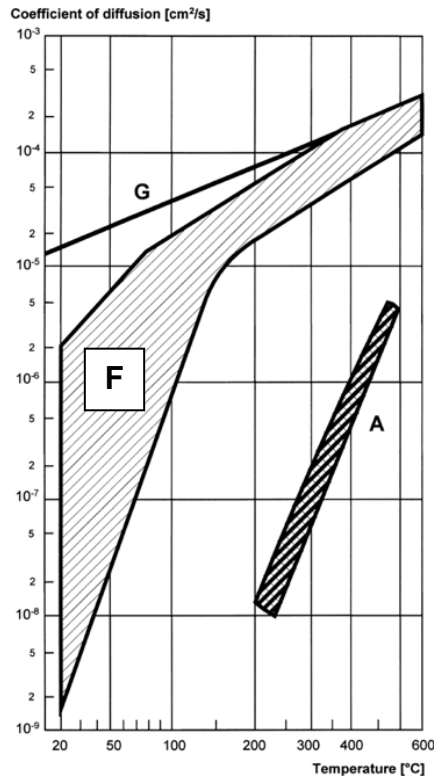


Fig. 11 Coefficiente di diffusione dell'idrogeno in acciai ferritici (F), austenitici (A) e coefficiente di diffusione reticolare (G).

Una volta entrato nel materiale l'idrogeno diffonde verso il suo interno fino a raggiungere la superficie opposta che, nel caso di un recipiente in pressione è a contatto con un ambiente molto diverso, normalmente l'atmosfera esterna priva d'idrogeno; quindi l'idrogeno fuoriesce e si libera in questo ambiente come molecola biatomica e si raggiungono condizioni di stazionarietà del flusso tra una superficie interna ad alta concentrazione d'idrogeno ed una esterna a concentrazione nulla.

La seconda legge di Fick fornisce informazioni sull'evoluzione del fenomeno nel tempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(J)$$

Una considerazione particolare merita l'intrappolamento dell'idrogeno da parte delle dislocazioni. Queste sono difetti lineari in un reticolo cristallino responsabili della deformazione plastica dei materiali metallici sotto sforzo ed hanno un ruolo molto importante nella resistenza ai carichi e soprattutto nella frattura. La loro interazione con l'idrogeno è fondamentale per comprendere gli effetti meccanici sui metalli di questo elemento.

Le dislocazioni, al contrario di altri siti trappola quali i bordi di grano o le interfacce fra fasi diverse, possono muoversi nel materiale sotto l'azione dei carichi applicati, se il loro movimento è sufficientemente lento, ovvero il carico è applicato lentamente, e il coefficiente di diffusione d'idrogeno è adeguato, gli atomi d'idrogeno che le circondano e le stabilizzano (atmosfera di Cottrell, Fig. 8 e) possono seguire le dislocazioni nel loro spostamento. Se il carico è applicato

velocemente, ad es. ad urto, le dislocazioni si staccano dalle loro atmosfere di Cottrell e l'effetto meccanico degli atomi soluti sarà minore.

Inoltre per l'effetto di trasporto legato al movimento delle dislocazioni, il coefficiente di diffusione misurato in un materiale sollecitato a carichi prossimi allo snervamento sarà maggiore.

Come si vede dalla Fig. 11 i valori numerici del coefficiente di diffusione negli acciai ferritici a temperatura ambiente sono estremamente bassi,  $10^{-6}$ - $10^{-9}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , per fornire un'idea più concreta del loro significato si può dire che con un valore di  $D$  intermedio, uguale a  $10^{-7}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , in un recipiente con spessore di parete di 1 cm contenente un fluido molto corrosivo, si può rilevare fuoriuscita d'idrogeno dalla parete esterna dopo alcuni giorni di esercizio. In ambiente d'idrogeno a pressione medio-bassa la concentrazione d'idrogeno sulla parete interna diminuisce di numerosi ordini di grandezza e parimenti aumenta il tempo per la sua fuoriuscita.

### 4.3 Solubilità dell'idrogeno

Un altro parametro importante per capire gli effetti che l'idrogeno esercita sulle proprietà meccaniche di un materiale metallico è la sua solubilità ovvero la quantità di atomi d'idrogeno contenuti in un'unità di peso o di volume di un materiale in equilibrio con uno specifico ambiente interno al contenitore.

In un'atmosfera d'idrogeno gassoso in pressione la sua solubilità in un metallo è proporzionale alla radice quadrata della pressione parziale d'idrogeno secondo la legge di Sieverts:

$$C_H = S * (P_{H_2})^{1/2}$$

dove  $S$  è la costante di solubilità che dipende dalla temperatura secondo una relazione simile a quella prima riportata per il coefficiente di diffusione (Equazione di Arrhenius):

$$S = S_0 * \exp(-\Delta H/RT)$$

dove  $S_0$  è il termine pre-esponenziale,  $P_{H_2}$  è la pressione parziale d'idrogeno nel gas e gli altri termini sono già stati definiti.

La solubilità dell'idrogeno e la sua misura soffrono delle stesse difficoltà già evidenziate per la diffusione, ad es. misure di concentrazione d'idrogeno a temperatura ambiente in alluminio puro hanno dato una dispersione di 6 ordini di grandezza fra autori diversi (da  $1,6 \times 10^{-11}$  a  $2,6 \times 10^{-17}$  in frazione atomica). Anche in questo caso il tipo e la quantità di trappole presenti nel materiale giocano un ruolo importantissimo.

Circa la solubilità si possono quindi trarre considerazioni molto generali valide solo per ordini di grandezza, ad es. le leghe di ferro a struttura austenitica (cfc), ad esempio gli acciai inossidabili austenitici, mostrano una solubilità più elevata rispetto a quelle a struttura ferritica (ccc), ad esempio gli acciai al carbonio e basso legati, pur essendo la struttura cfc più compatta (più densa) della struttura ccc, la prima ha un minor numero di siti interstiziali favorevoli rispetto alla seconda ma questi sono più grandi ovvero più stabili ma di contro la barriera energetica da superare per passare da un sito all'altro è più alta e la diffusività nel reticolo cfc, austenitico, è più bassa rispetto al reticolo ccc, ferritico (Fig.9).

Combinando la prima legge di Fick in forma semplificata con la legge di Sieverts si ottiene la relazione:

$$J_H = -DS * \frac{\partial P_{H_2}^{1/2}}{\partial x} \cong -DS * \frac{\Delta P_{H_2}^{1/2}}{\Delta x} = -\phi * \frac{\Delta P_{H_2}^{1/2}}{\Delta x}$$

che fornisce il flusso d'idrogeno attraverso la parete di un contenitore in condizioni di regime. Il prodotto di diffusività per solubilità,  $\Phi = D * S$ , è definito permeabilità.

In conclusione gli acciai per condotte, che ricordiamo hanno matrice ferritica (ccc), hanno una bassa solubilità dell'idrogeno che varia con la radice quadrata della sua pressione parziale e, a temperatura ambiente, raggiunge un ordine di grandezza di poche parti per milione in peso a pressioni dell'ordine di almeno 100 bar. La diffusività invece è piuttosto elevata e consente agli atomi d'idrogeno di migrare all'interno del metallo e di raggiungere i punti più sollecitati in tempi relativamente brevi. Sia la solubilità che la diffusività sono notevolmente variabili anche fra materiali nominalmente simili e sono fortemente dipendenti dalla temperatura, nella distribuzione del gas si può però assumere che la temperatura non vari sensibilmente e rimanga sempre non superiore a quella ambiente anche tenuto conto che le condotte di distribuzione sono interrato per la maggior parte della loro estensione. Avendo fatto l'ipotesi d'immissione dell'idrogeno a valle degli impianti di riduzione della pressione del gas dalle condotte di prima specie non si deve considerare neppure la possibilità di un preriscaldamento del gas prima della riduzione di pressione.

Per concludere questo paragrafo osserviamo che dai dati di letteratura disponibili su diversi tipi di acciai al carbonio e basso legati a matrice ferritica si rileva che, a temperatura ambiente, il contenuto stimato d'idrogeno per pressioni parziali inferiori a 10 bar è inferiore a 0,1 ppm in peso, valore questo comparabile con quello che si potrebbe avere in caso di sovrapprotezione catodica.

## 5. Valutazione compatibilità acciai da condotta con idrogeno gassoso

L'idrogeno puro o le miscele GN/H<sub>2</sub> non producono alcuna azione corrosiva sugli acciai per condotte quindi non generano alcuna forma di danneggiamento specifico, ma, come si è prima detto, la possibile penetrazione di atomi d'idrogeno entro il metallo con i meccanismi e per l'entità visti nel Par. 4 altera le proprietà meccaniche dell'acciaio rendendone più facile la frattura soprattutto quando nel materiale siano presenti dei difetti di costruzione, ad es. difetti di saldatura, o prodotti in esercizio, ad es. corrosione sulla superficie esterna a contatto con il suolo. In letteratura si trova una buona quantità di dati sull'effetto dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche degli acciai per condotte di grado più elevato ovvero con carico di snervamento da 450 a 700 MPa (da X65 a X100 secondo API 5L [Std #7]), ciò è giustificato dall'interesse primario rivolto alle reti di trasporto del gas naturale a lunga distanza con condotte di grande diametro e ad alta pressione e dal fatto che in una prospettiva di realizzazione di nuove reti si ipotizza la possibilità di operare a pressioni più elevate delle attuali per compensare il fatto che l'idrogeno, a parità di pressione e di velocità di flusso volumetrico, trasporta circa un terzo dell'energia trasportata dal gas naturale. Al contrario si trovano poche informazioni su acciai di grado più basso e su tubi di piccolo diametro e spessore che sono di gran lunga preponderanti nelle reti di distribuzione.

Una considerazione generale che può essere però fatta a questo riguardo è che l'industria chimica e petrolchimica ha una lunga esperienza di realizzazione e gestione di serbatoi e condotte per idrogeno, la produzione mondiale d'idrogeno per usi chimici si attesta infatti su un ordine di grandezza di 100 milioni di tonnellate/anno e non si riscontrano problemi specifici di particolare gravità. Nel presentare la nuova norma ASME B31.12 sulle condotte per trasporto d'idrogeno [Std #8] nel 2009 Hayden [Bib #7, Bib #8] rileva due elementi molto importanti: da un lato gli acciai utilizzati in questo settore sono di basso grado, tipicamente SA-106 Gr. B, API 5L X42 e X52, quindi con un carico di snervamento (Specified Minimum Yield Strength) SMYS  $\leq$  360 MPa (52 ksi), inoltre la sollecitazione applicata è pure piuttosto bassa, dell'ordine di 30-50% SMYS, valori che sono perfino superiori a quelli delle reti di distribuzione del gas naturale prima detti.

Nel seguito si considereranno i dati disponibili in letteratura sugli acciai per condotte anche di grado più elevato di quelli di specifico interesse di questo studio poiché molte considerazioni possono essere estese in modo cautelativo agli acciai di basso grado soprattutto nel caso di materiali con una microstruttura metallurgica simile, e possiamo assumere che in generale gli acciai al carbonio o carbonio/manganese con carico di snervamento fino a 400-420 MPa, quindi circa equivalenti all'acciaio API X60, hanno struttura ferritico/perlitica come gli acciai di nostro interesse.

Verranno in particolare esaminati i risultati ottenuti su tre tipi di prove: trazione, tenacità misurata con la meccanica della frattura e fatica.

Un'osservazione preliminare valida per tutti i tipi di prove meccaniche che possono essere usate per la valutazione dell'effetto dell'idrogeno sui materiali metallici è che la velocità di esecuzione della prova ovvero la velocità d'incremento del carico o della deformazione del provino durante la prova deve essere molto inferiore a quella normalmente adottata per le prove standard in aria. Infatti quando si opera in atmosfera d'idrogeno si deve dare tempo a questo di sviluppare tutto il processo di dissociazione, assorbimento e diffusione che abbiamo sopra descritto e l'incremento del carico deve andare di pari passo con l'afflusso d'idrogeno atomico nelle zone più sollecitate del provino in modo da dare tempo all'idrogeno di esercitare il suo effetto infragilente.

Per quanto riguarda l'ambiente di prova le norme standard che definiscono le proprietà che un materiale metallico deve possedere per essere adeguato all'uso in idrogeno prevedono che le prove meccaniche sul materiale in esame siano condotte in atmosfera d'idrogeno gassoso di grande purezza, 99,999%, alla pressione prevista d'esercizio. Queste prove sono complesse, richiedono una strumentazione sofisticata, i laboratori adeguatamente attrezzati per la loro esecuzione sono pochi e sono molto costose. Per ovviare a questo problema alcuni laboratori di ricerca, e fra questi quelli dei Dipartimenti di Chimica e di Meccanica del Politecnico di Milano, adottano tecniche diverse di pre-carica con idrogeno del materiale in esame in modo da poter poi condurre la prova in aria oppure la prova viene condotta caricando elettrochimicamente d'idrogeno in situ il provino durante la conduzione del test. Queste tecniche sono utili per una caratterizzazione preliminare dei materiali ma non sono riconosciute dalle Norme internazionali come prove valide per certificare un materiale per l'uso in idrogeno in pressione.

## 5.1 Prove di trazione

La prova di trazione standard è certamente la prova meccanica più comunemente adottata per caratterizzare le proprietà di resistenza di un materiale metallico e fornisce il valore del carico di snervamento di un materiale che è il parametro meccanico primario per il dimensionamento di condotte e recipienti contenenti gas in pressione. Per questa ragione è la prima prova che può essere presa in considerazione per valutare l'effetto dell'idrogeno su un acciaio, come vedremo però questa prova fornisce solo alcune informazioni parziali ed inadeguate allo scopo e per lo più

non è considerata come prova significativa nelle specifiche sulle condotte o sui recipienti per il contenimento d'idrogeno.

Malgrado ciò è opportuno considerare anche quanto è disponibile in letteratura riguardo a questa prova in quanto fornisce comunque alcune informazioni interessanti.

Nelle prove di trazione su provette lisce una considerazione pressoché unanimemente accettata è che l'idrogeno non ha effetti significativi sui parametri di resistenza: carico di snervamento e di rottura, ma ha effetti su quelli di duttilità: allungamento percentuale e strizione a rottura ed in particolare su quest'ultima. Allungamento e strizione però non sono parametri quantitativi utilizzati in progettazione e possono dare solo un giudizio qualitativo sul materiale.

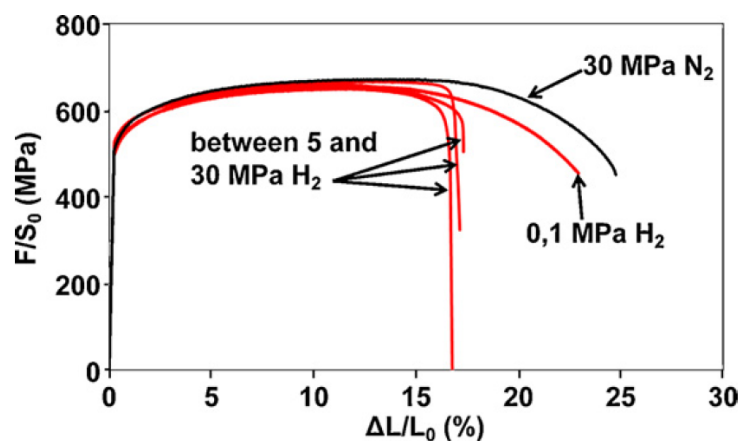


Fig. 12 - Curve di trazione su provino liscio in acciaio API 5L X80 in atmosfera d'idrogeno a diverse pressioni [Bib #9]

Nella Fig. 12 sono riportati, a titolo d'esempio, i risultati di prove di trazione sul medesimo materiale effettuate in atmosfera di azoto, ovvero in un ambiente assolutamente inerte, e in atmosfera d'idrogeno a diverse pressioni. Si può rilevare che le curve delle prove di trazione in idrogeno sono sostanzialmente simili a quella in azoto fino al valore del carico massimo mentre si discostano solo dopo che nel provino iniziano i fenomeni di strizione e la curva incomincia a decrescere. Si può anche osservare che l'effetto infragilente aumenta con l'aumento della pressione parziale d'idrogeno e a 0,1 MPa (1 bar) l'effetto è modesto mentre a 5 MPa (50 bar) è molto rilevante ma poi si stabilizza anche fino a 30 MPa (300 bar).

Steel	Environ.	0.2% Yield MPa	UTS MPa	Elong <sup>A</sup> %	Reduction of Area %
X42 <sup>7</sup> Long.	Air	366	511	21	56
	6.9 MPa H <sub>2</sub>	331	483	20	44
X42 <sup>7</sup> Trans.	Air	311	490	21	52
	6.9 MPa H <sub>2</sub>	338	476	19	41

Tab. 2 – Prove di trazione in aria e in idrogeno a 6,9 MPa su un acciaio API 5L X42 [Bib #10].

Come si rileva dalla Tab. 2 anche per un acciaio X42 (SMYS = 290 MPa) il carico di snervamento (0,2% Yield), quello di rottura (UTS) reali e l'allungamento percentuale (Elong) rimangono nei normali limiti di variabilità, mentre solo la strizione (Reduction of Area) presenta una significativa riduzione.

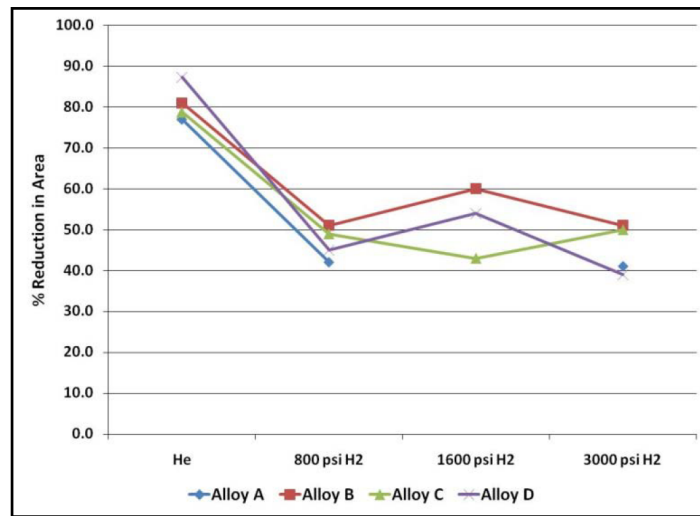


Fig. 13 – Strizione percentuale a rottura di 4 acciai da condotta in funzione della pressione parziale d'idrogeno (800 psi= 55 bar, 1600 psi = 110 bar, 3000 psi = 207 bar) [Bib # 11].

L'andamento dell'infragilimento con la pressione d'idrogeno mostrato in Fig. 12 si riscontra in generale sugli acciai per condotta, ad es. in Fig. 13 si confronta la strizione di 4 diversi materiali a pressione d'idrogeno crescente ed anche in questo caso dopo un forte decremento iniziale il fenomeno rimane costante al crescere della pressione e l'acciaio D di grado X60 si comporta come gli altri di grado più elevato (X70 e X80) con diversa microstruttura [Bib #11].

## 5.2 Prove di tenacità

Per quanto riguarda le prove di tenacità ricordiamo che quella più comunemente usata per la caratterizzazione meccanica dei materiali è la prova di resilienza Charpy con frattura ad urto di un provino intagliato misurando l'energia assorbita.

Questa prova non è utilizzata invece per la misura dell'infragilimento da idrogeno perché si è dimostrato che la prova è troppo rapida perché l'idrogeno possa manifestare il proprio effetto, inoltre dal punto di vista pratico questa prova può essere effettuata solo con la modalità del pre-caricamento d'idrogeno della provetta.

La misura della tenacità in idrogeno si realizza quindi con i metodi della meccanica della frattura, ovvero con prove di trazione o flessione lenta su provini intagliati meccanicamente e pre-fessurati a fatica (Fig. 14), dalla prova si ricava un parametro detto fattore critico di intensità degli sforzi,  $K_{Ic}$ , che fornisce una misura della resistenza del materiale alla frattura sotto carico in presenza di difetti.

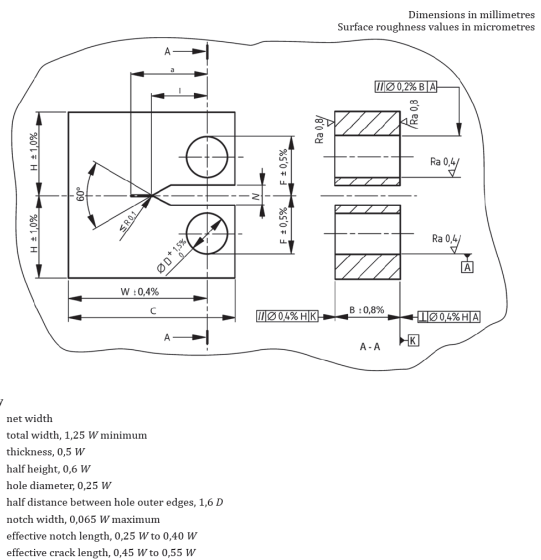
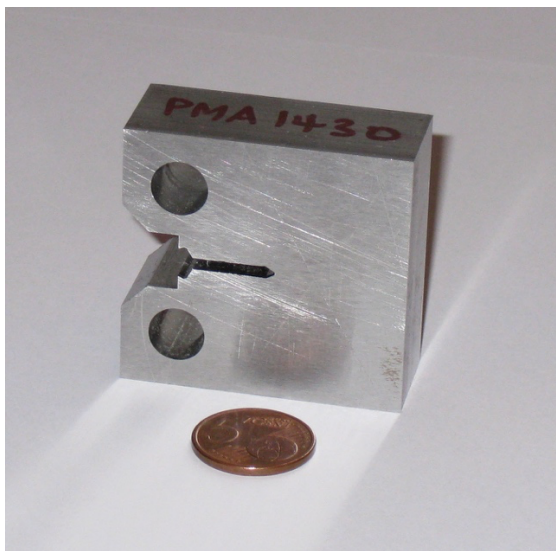


Fig. 14 – Provetta CT per la misura del parametro  $K_{Ic}$ .

Per la misura del fattore critico d'intensità degli sforzi in presenza d'idrogeno,  $K_{IH}$ , la prova viene condotta ponendo il provino in un'autoclave contenente idrogeno alla pressione prevista d'esercizio e mantenendolo per tutta la durata della prova (Fig. 15). Diversamente dalle prove di trazione, per le prove di  $K_{IH}$  non è necessario confrontare il comportamento in idrogeno con quello in aria,  $K_{Ic}$ , ma la norma ASME B31.12 [Std #8] per le condotte trasportanti idrogeno fornisce un valore minimo di riferimento che deve essere superato per considerare il materiale adeguato allo scopo, tale valore è di  $55 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ .

Il DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.) in previsione dello scenario energetico prima descritto ha condotto un'estesa campagna d'indagine su un gran numero di materiali attualmente usati in Germania ed in Europa per il trasporto di gas naturale misurando per ciascuno di essi il valore di  $K_{IH}$  critico e la velocità di propagazione della fatica in idrogeno a 100 bar a temperatura ambiente [Bib #12].



*Fig. 15 – Autoclave montata sulla macchina di prova per la misura del parametro  $K_{IH}$ .*

Sono stati considerati 26 materiali per pipeline (più 5 per valvole) che coprono anni di produzione dal 1930 al 2022, carico di snervamento nominale da 207 a 550 MPa e carico di snervamento reale misurato da 294 a 584 MPa, gli acciai hanno microstrutture molto variabili che coprono la storia evolutiva degli acciai da condotte di quasi un secolo.

Per ogni acciaio è stato provato sempre il materiale base (Base Metal, BM) e talvolta la saldatura longitudinale o a spirale di produzione del tubo o quella circonferenziale di giunzione in campo, per le saldature è stata provata soprattutto la zona fusa (Weld Metal, WM) ma in pochi casi anche la zona termicamente alterata (Heat Affected Zone, HAZ).

I risultati delle prove di  $K_{IH}$  su materiale base e su giunti saldati di acciai per condotte sono riportati nelle Figg. 16 e 17, la linea orizzontale rossa nelle figure indica il limite minimo accettabile secondo ASME B31.12.

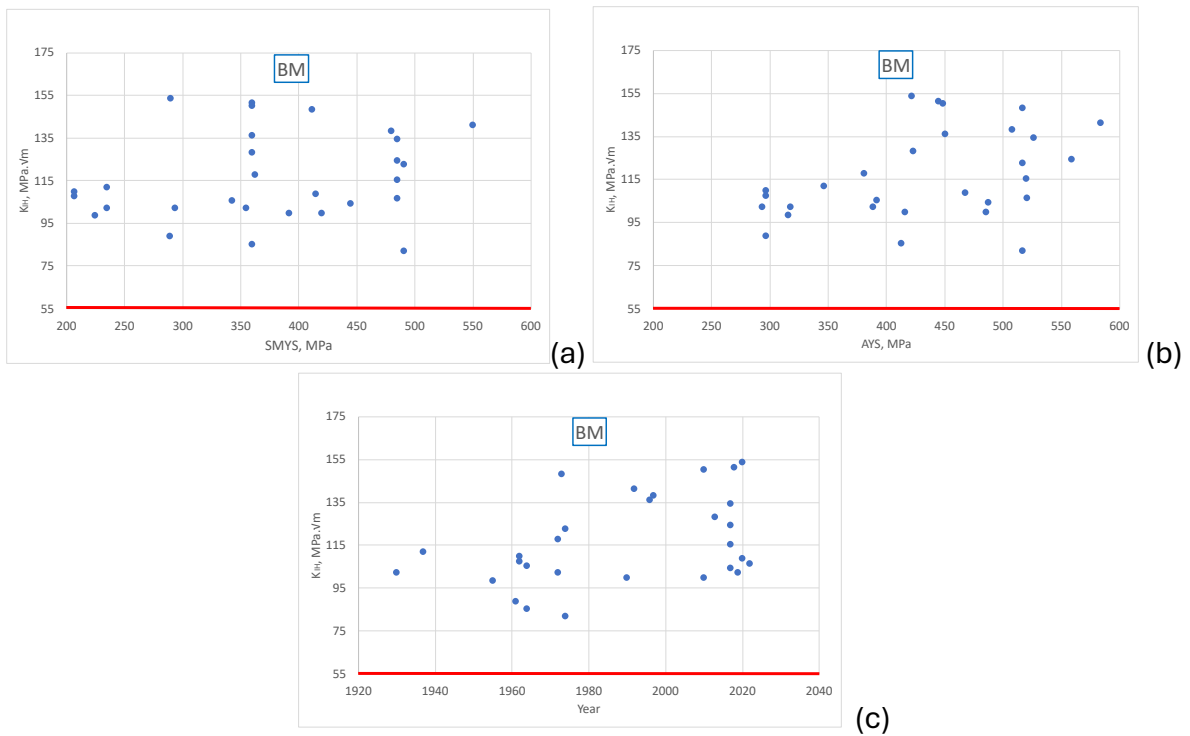


Fig. 16 - Base Metal,  $K_{IH}$  vs SMYS (a), AYS (b) e anno (c) (dati rielaborati da [Bib #12]).

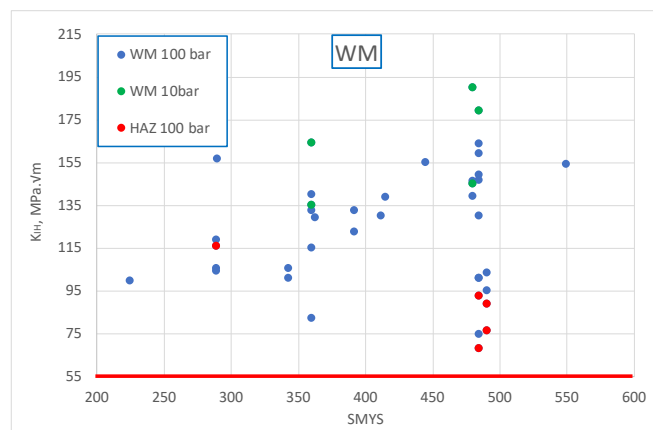


Fig. 17 - Welded Joints,  $K_{IH}$  vs SMYS del materiale base (dati rielaborati da [Bib #12]).

Tutti i valori di  $K_{IH}$  in idrogeno a 100 bar misurati su materiale base sono superiori a 80  $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ , non si osserva alcuna correlazione né con lo snervamento minimo garantito (SMYS), né con quello misurato (Actual Yield Strength, AYS), né con l'anno di produzione.

Nei giunti saldati si hanno alcuni punti con valori un poco inferiori con un minimo a 67,9  $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ , va però rilevato che i due valori minori sono ricavati da zone indicate nel report come: Weld Metal Girth Weld Hard + Crack e HAZ Girth Weld Hard mostrando come le misure siano state fatte su zone del giunto circonferenziale individuate come anomale ad un'indagine preliminare. Si può concludere quindi che tanto i giunti saldati longitudinali che quelli circolari delle condotte di grande diametro per trasporto di gas non presentano differenze sostanziali rispetto al materiale base per quanto riguarda la tenacità.

Due materiali: un acciaio St35 di due diversi anni di produzione, 1930 e 1937, ed un acciaio L485 (X70) del 2017 sono stati invece provati sia in aria che a diverse pressioni parziali d'idrogeno, i due tipi di materiale pur essendo estremamente diversi quanto a microstruttura e caratteristiche meccaniche hanno dato risultati molto congruenti, Fig. 18.

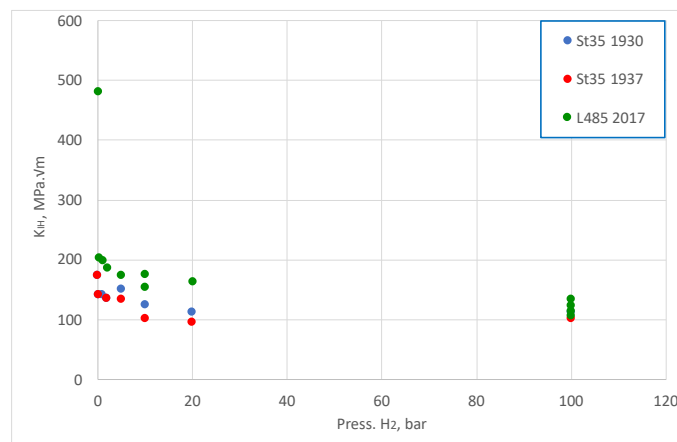


Fig. 18 – Acciai St35 e L485  $K_{IH}$  vs pressione parziale d'idrogeno (dati rielaborati da [Bib #12]).

La presenza d'idrogeno anche a bassa pressione parziale, 0,2 bar, causa una significativa riduzione del parametro  $K_{IH}$  che decresce ancora in modo più modesto fino a circa 20 bar ma a questo punto il fenomeno sembra saturarsi ed un incremento della pressione parziale fino a 100 bar ha un effetto trascurabile.

Altri autori riportano risultati simili su acciai di diverso grado di produzione recente, Fig. 19, che confermano quanto prima detto circa il fatto che l'effetto infragilente dell'idrogeno si manifesta già a piccoli valori della pressione parziale [Bib #13] ma anche per questi materiali il valore di tenacità ottenuto supera il limite di ASME B31.12.

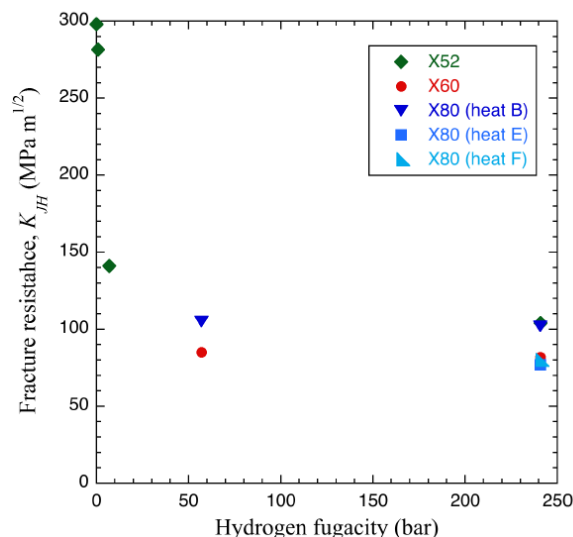


Fig. 19 – Effetto dell'idrogeno sulla tenacità di diversi acciai per condotte [Bib #13].

### 5.3 Prove di fatica

Le prove di fatica sui materiali metallici vengono condotte in due modi diversi:

- Utilizzando provini lisci caricati con carico ciclico e misurando il numero di cicli di carico fino alla rottura del provino per diversi valori dell'intervallo di variazione del carico applicato. Il risultato è riassunto in un diagramma che riporta il numero di cicli a rottura verso l'ampiezza di oscillazione della sollecitazione, detto curva S-N.
- Utilizzando provini precriccati di meccanica della frattura caricati con carico ciclico. Il risultato è riassunto in un diagramma che riporta la velocità di avanzamento della cricca di fatica per ciclo in funzione dell'ampiezza di variazione del parametro K, fattore d'intensità degli sforzi, per ciclo, curva  $da/dN-\Delta K$ .

Una gran mole di risultati sperimentali dimostra che la presenza d'idrogeno nel metallo accelera la velocità d'avanzamento di una cricca e riduce la vita in fatica di un elemento strutturale: tubo, bombola, recipiente in pressione, ecc.

Un esempio di risultati di curve S-N in prove di fatica su provini di acciaio X52 (SMYS=360 MPa) intagliati e caricati elettrochimicamente in situ è riportato in Fig. 20 [Bib #14].

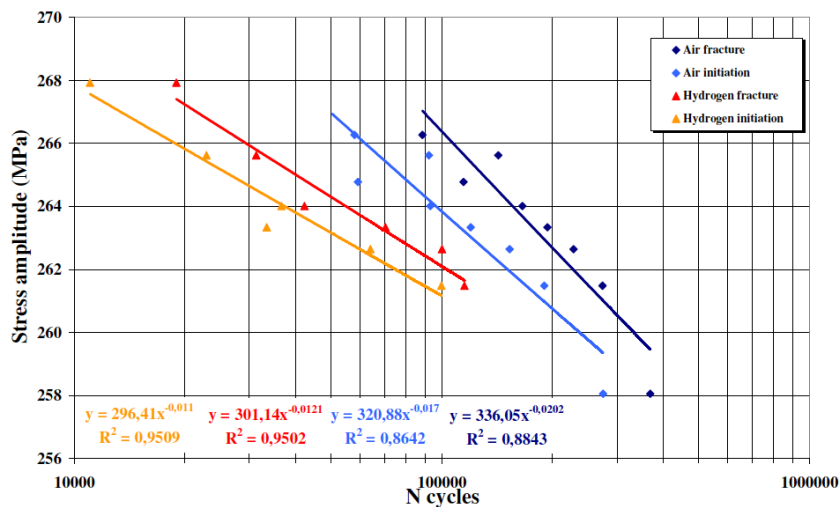


Fig. 20 Curve di fatica S-N su tegoli d'acciaio X52 intagliati e polarizzati catodicamente [Bib #14].

Come si vede a parità di ampiezza di oscillazione della sollecitazione applicata, il numero di cicli a rottura dei provini con idrogeno (punti rossi) è minore di quello del medesimo materiale provato in aria (punti neri).

Gli standard ASME [Std #8, Std #9] di progettazione di condotte e recipienti in pressione contenenti idrogeno per quanto riguarda il calcolo della vita in fatica non prevedono l'utilizzo del metodo delle curve S-N, che è quello più largamente usato in tutti gli altri casi di calcolo della vita in fatica di un elemento strutturale, ma chiedono esplicitamente l'uso dei metodi di calcolo della meccanica della frattura che necessitano della conoscenza delle curve di velocità di crescita della cricca (Fatigue Crack Growth Rate, FCGR) ovvero le curve  $da/dN-\Delta K$ . Per questa

ragione in letteratura si trovano pochissimi dati in termini di curve S-N in idrogeno mentre al contrario ne sono disponibili molti del tipo  $da/dN-\Delta K$ , come ad es. si vede nella Fig. 21 [Bib #15].

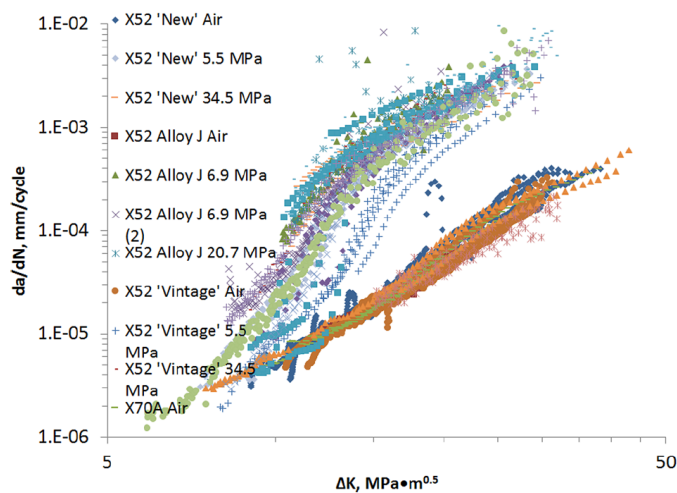


Fig. 21 – Curve di fatica  $da/dN-\Delta K$  per diversi acciai e a diverse pressioni parziali d'idrogeno [Bib #15].

Sul fenomeno influiscono molti fattori da quelli specifici del materiale: grado, microstruttura, presenza di un giunto saldato, ecc. a quelli specifici delle modalità di prova: pressione di idrogeno, frequenza, rapporto  $R=K_{\min}/K_{\max}$  nel ciclo, ecc., quindi per ogni caso specifico sarebbe necessario ottenere la curva  $da/dN-\Delta K$  più appropriata. La norma ASME B31.12 fornisce invece l'equazione di una curva che costituisce il limite superiore di tutti i dati sperimentali disponibili fino al momento di emissione della norma e può essere cautelativamente usata per il calcolo prima detto.

Il DVGW nello studio prima citato [Bib #12] ha sottoposto tutti i materiali esaminati anche a prove di fatica sia sul materiale base che sui giunti saldati ottenendo risultati che solo leggermente si discostano da quelli di ASME e propone quindi una modesta correzione all'equazione proposta da ASME.

Anche per quanto riguarda il comportamento in fatica i giunti saldati tipici delle condotte di trasporto non danno risultati significativamente diversi dal materiale base.

## 6. Prove per la qualifica dei materiali metallici all'uso in idrogeno

Le norme che definiscono i criteri di scelta dei materiali metallici per uso in idrogeno gassoso ad alta pressione indicano anche le possibili prove alle quali tali materiali devono essere sottoposti, le norme internazionali più rilevanti a questo proposito sono: ASME VIII Div 3 [Std #9], ISO 11114-4 [Std #10] e ANSI/CSA CHMC 1 (Appendice B) [Std #11].

La caratteristica comune a tutti i tipi di prova previsti nei diversi standard è l'ambiente costituito, come si è già detto, da idrogeno gassoso ad elevata purezza (99,999 %) con leggere differenze fra i diversi standard, in tutti i casi le impurezze, soprattutto O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO, sono contenute in pochissimi ppm, la pressione è pari a quella di progetto e la temperatura è quella ambiente o nell'ANSI/CSA CHMC 1 deve essere pari a quella di massimo infragilimento da idrogeno (*Temperature of Maximum Hydrogen Embrittlement, TMHE*) che orientativamente è quella ambiente per gli acciai a matrice ferritica (come quelli per condotte) o martensitica, è alcune decine di gradi più bassa per gli acciai inossidabili austenitici più comuni AISI 304 e 316.

In estrema sintesi le prove previste dalle norme sono:

ASME VIII Div. 3 [Std #9]

- prova di meccanica della frattura  $K_{IH}$  a carico o deformazione costante;
- prova di fatica di meccanica della frattura,  $da/dN-\Delta K$ .

ISO 11114 [Std #10]:

- Metodo A, prova di rottura su disco, *Disk test*;
- Metodo B, prova di meccanica della frattura a carico costante, *Fracture mechanics test*,  $K_{IH}$  d'innescio;
- Metodo C, prova di meccanica della frattura a deformazione costante,  $K_{IH}$  d'arresto.

ANSI/CSA CHMC 1 [Std #11]

- prova di trazione a bassa velocità di deformazione su provini lisci o intagliati secondo ASTM E8 e ASTM G142, *slow strain rate test, SSRT*;
- misura  $K_{IH}$ , in condizioni di MF lineare elastica, o  $J_{IH}$ , in condizioni di MF elasto-plastica, secondo ASTM E1820;
- prova di fatica  $da/dN-\Delta K$ , secondo ASTM E647;
- prova di vita a fatica del tipo S-N, secondo ASTM E466.

Tutte queste prove previste dalle norme si possono suddividere in:

- ✓ prove su provino liscio o intagliato: Disk Test, SSRT, fatica S-N,
- ✓ prove di meccanica della frattura su provino precriccato:  $K_{IH}$ ,  $J_{IH}$ ,  $da/dN-\Delta K$ .

Un'altra possibile suddivisione delle prove può essere quella tra:

- ✓ prove che forniscono indicazioni qualitative: Disk Test, SSRT;

- ✓ prove che forniscono parametri ingegneristici utilizzabili nel calcolo strutturale: fatica S-N,  $K_{IH}$ ,  $J_{IH}$ ,  $da/dN-\Delta K$ .

In questa sede non riteniamo di dover approfondire l'analisi di queste prove, rileviamo però che in generale sono tutte finalizzate alla valutazione dei materiali che debbano operare ad alta pressione d'idrogeno, salvo le prove di rottura su disco richiedono provini aventi spessore di almeno alcuni millimetri che non si possono ottenere da tubi di piccolo diametro e spessore quali quelli di interesse di questa analisi, infine i parametri ingegneristici ottenibili con queste prove non sono ragionevolmente applicabili ad un'analisi strutturale di condotte per distribuzione.

## **7. Norme sulla progettazione e realizzazione di condotte e recipienti in pressione contenenti idrogeno**

Nel caso di realizzazione di condotte o recipienti in pressione contenenti idrogeno si deve oggi far riferimento alle norme internazionalmente più riconosciute ovvero alla Norma ASME B31.12 per le condotte [Std #8] e la Norma ASME VIII Div 3 per i recipienti in pressione [Std #9], entrambe le norme però sono specifiche per condizioni impiantistiche e operative ben più severe di quelle che si riscontrano nelle reti di distribuzione di gas naturale e per la loro applicazione nelle condizioni più critiche richiedono verifiche strutturali e prove sui materiali difficilmente applicabili alle reti di distribuzione.

Si può però aggiungere che rispetto alle prescrizioni della Norma ASME B31.12, che si applica principalmente alle condotte di trasporto di gas a lunga distanza equivalenti alle condotte di 1<sup>a</sup> specie secondo la normativa italiana, le reti di distribuzione di gas naturale come quella in esame adottano acciai che spesso non sono specificamente previsti dalla norma, soprattutto per i diametri più piccoli, ma d'altra parte hanno condizioni di sollecitazione di pressione di gran lunga inferiori a quella massime ammesse dalla norma, l'ASME B31.12 infatti richiede un "design factor", F, minimo di 0,4 equivalente ad un K secondo la normativa italiana di 2,5 ( $K=1/F$ ).

## **8. Controllo delle perdite**

Come si è già detto nella relazione relativa ai materiali polimerici, l'idrogeno ha la molecola più piccola fra tutti i gas e questo rende più facile la sua fuoriuscita da un contenitore, tubo o recipiente in pressione, soprattutto attraverso le giunzioni non saldate. Inoltre mentre il metano ha un limite di infiammabilità circa tra il 5 e il 15% in miscela con l'aria, l'idrogeno puro ha un limite di infiammabilità di gran lunga più ampio circa tra il 4 e il 74%. Quindi la presenza d'idrogeno in miscela con GN rende più probabili le fughe e ne allarga i limiti d'infiammabilità. Da ciò si deriva che qualora s'intenda introdurre una certa frazione d'idrogeno in una rete esistente di distribuzione di GN è necessario fare preventivamente un attento controllo di eventuali punti di fuga localizzati soprattutto quando questi siano situati in ambienti circoscritti: cunicoli, pozzetti, scantinati, ecc., ove è possibile l'accumulo con formazione di miscele esplosive. Particolare attenzione deve essere posta ai giunti non saldati: giunti filettati, raccordi a pressare, ecc. e ad apparati degli impianti di riduzione e misura.

## 9. Conclusioni

- Lo scenario considerato nella presente relazione è quello della distribuzione in una rete preesistente e realizzata nel rispetto delle Norme e dei Decreti in vigore al momento della realizzazione di ogni singola tratta, di una miscela d'idrogeno e gas naturale con un contenuto massimo d'idrogeno del 20%.
- La penetrazione d'idrogeno in un metallo dipende dalla pressione parziale di questo gas e dalla temperatura quindi nello scenario prima detto la pressione parziale massima d'idrogeno è pari al 20% della pressione totale assoluta della condotta (2,6 bar per condotte di 3<sup>a</sup> specie, 1,2 bar per 4<sup>a</sup> specie, 0,5 bar per 5<sup>a</sup> specie, 0,3 bar per 6<sup>a</sup> specie e 0,208 bar per 7<sup>a</sup> specie). La temperatura massima invece si può ragionevolmente assumere pari a quella ambiente trattandosi di condotte per lo più interrate.
- Lo sforzo applicato sulle condotte in acciaio in esame dovuto alla pressione non supera il 28,6% dello snervamento minimo garantito del materiale ma nella maggioranza delle condotte è di gran lunga inferiore. Inoltre, le tubazioni lavorano in condizioni di sforzo quasi statico, con variazioni dovute a fluttuazioni della pressione di modesta entità. Nella rete possono esistere punti di sovraccarico o che lavorino in condizioni di fatica che vanno eventualmente localizzati in modo specifico.
- In presenza di idrogeno gassoso, alcune proprietà meccaniche degli acciai come la tenacità e la resistenza a fatica possono essere severamente degradate. Le proprietà meccaniche più rilevanti per la progettazione delle condotte, quali lo sforzo di snervamento, risultano invece sostanzialmente invariate.
- I dati disponibili su misure di tenacità secondo la meccanica della frattura indicano che gli acciai in presenza d'idrogeno subiscono un notevole degrado delle loro proprietà. Tale degrado si manifesta già a basse pressioni parziali d'idrogeno ma raggiunge un valore limite per valori di pressione d'idrogeno di poche decine di bar e anche a pressioni più elevate gli acciai di basso grado anche di vecchia produzione conservano valori di tenacità accettabili.
- La resistenza a fatica in presenza di pressioni di idrogeno anche moderate risulta notevolmente ridotta, ed è necessario quindi procedere con un'analisi più dettagliata per i casi di specifico interesse (attraversamenti stradali, ecc...).
- Non esistono norme italiane o europee specifiche per la progettazione di nuove condutture o per la conversione di tubature già esistenti da adibire al trasporto di idrogeno e miscele di idrogeno. In modo molto cautelativo si può fare riferimento alle norme ASME

specifiche per tubazioni e per recipienti in pressione e che si basano sostanzialmente su un approccio basato sulla meccanica della frattura. In particolare richiedono la determinazione di una tenacità alla frattura in presenza di idrogeno,  $K_{IH}$ .

- La norma ASME B31.12 è applicabile correttamente a tubazioni con massima pressione operativa alta e quindi sono attinenti a rigore solo alle condotte di prima specie.
- Per le caratteristiche di fugacità e di infiammabilità dell'idrogeno e delle sue miscele deve essere posta una particolare attenzione alla prevenzione ed alla individuazione di eventuali fuoriuscite, anche piccole, soprattutto in ambienti confinati.

## ALLEGATO B

**Effetti dell'idrogeno sul polietilene utilizzato nelle condotte gas: revisione della letteratura.**

Data: 24 maggio 2024

Autori: Roberto Frassine  
Claudia Marano  
Isabella Denora

## 1. Premessa

In questo documento sono riportati i principali risultati disponibili nella letteratura tecnico-scientifica riguardo agli effetti dell'idrogeno sui materiali polimerici. Essi sono da considerare come una semplice indicazione, anche se molto attendibile, del tipo di risultati che ci si può attendere da una sperimentazione condotta ad hoc sui materiali della rete di trasporto e distribuzione.

Allo scopo di meglio comprendere il contenuto di questo rapporto, è necessario premettere che il nome generico di un polimero costituisce in sé solamente un'indicazione di massima delle sue caratteristiche; ciò rende di fatto impossibile, in base alla sola denominazione del prodotto, conoscere la sua esatta composizione e la sua struttura che, come vedremo, sono molto importanti ai fini del comportamento del materiale stesso all'esposizione all'idrogeno. Oggi si trovano in commercio – per una data classe di materiale polimerico - decine o in alcuni casi centinaia di diverse varianti e formulazioni, chiamate nel linguaggio tecnico “*grad*”; per ogni diverso grado è ragionevole attendersi perciò un diverso comportamento nei riguardi dell'idrogeno.

Si raccomanda quindi di non procedere all'applicazione di questi materiali in presenza di idrogeno senza avere svolto gli opportuni approfondimenti tecnici e sperimentali sui materiali effettivamente in uso nelle applicazioni. A tal fine, nella parte conclusiva del presente rapporto, vengono riportate le tecniche sperimentali più idonee per verificare il comportamento a breve, medio e lungo termine di questi materiali in presenza di diverse concentrazioni, temperature e pressioni di idrogeno.

## 2. Classificazione dei polimeri

I materiali polimerici impiegati nelle tecnologie dell'idrogeno possono essere classificati nelle seguenti quattro categorie: i) termoplastici amorfi, ii) termoplastici semicristallini, iii) elastomeri e iv) termoindurenti.

Questa classificazione si origina da una combinazione di caratteristiche della fase amorfa, che a seconda della temperatura di impiego può presentarsi nei tre stati rigido vetroso, deformabile gommoso e liquido, e della microstruttura del polimero che si sviluppa durante la fase di raffreddamento del ciclo di stampaggio (*Figura 1*).

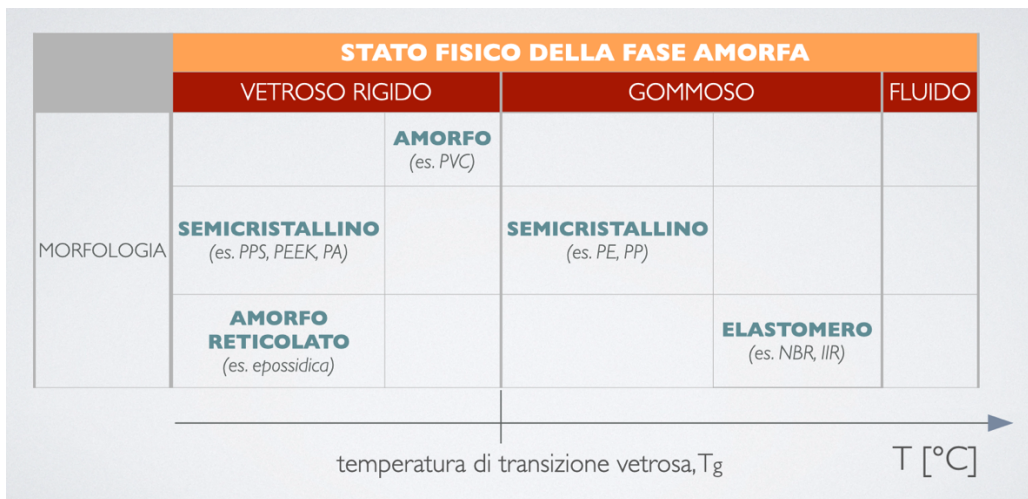


Figura 1: Classificazione dei materiali polimerici

I materiali termoplastici amorfi vetrosi sono costituiti da lunghe catene disordinate che si organizzano in una singola fase amorfa (disordinata) di tipo rigido, con modulo elastico dell'ordine di qualche GPa: alcuni materiali appartenenti a questa classe sono ad esempio il polivinilcloruro (PVC), il policarbonato (PC) e l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS).

I materiali elastomerici sono comunemente costituiti da lunghe catene disordinate che risultano anch'esse in una singola fase amorfa, che però in questo caso è molto più deformabile con modulo elastico dell'ordine di qualche MPa. Essi hanno la stessa struttura dei materiali termoplastici amorfi vetrosi ma una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) che si trova al di sotto della temperatura di impiego, per cui lo stato fisico non è più rigido vetroso bensì gommoso. Poiché questa elevata deformabilità non impartisce al materiale la necessaria "consistenza" meccanica, per poter essere impiegati gli elastomeri devono essere reticolati tramite una apposita reazione chimica che nel linguaggio tecnico è talvolta anche chiamata "vulcanizzazione". Esempio di questi materiali sono la gomma naturale (NR), il poli-isoprene (IR), l'etilene-propilene-diene monomero (EPDM), la gomma stirene-butadiene (SBR), il polibutadiene (BR), la gomma nitrile-butadiene tal quale (NBR) e idrogenata (HNBR) e le gomme siliconiche (VMQ).

I materiali semicristallini sono anch'essi costituiti da lunghe molecole in forma di catena che però, a seguito del raffreddamento dopo lo stampaggio, possono dare origine a due fasi: regioni ordinate discontinue (fase cristallina) disperse in una fase continua disordinata (fase amorfa). Mentre le regioni cristalline sono sempre rigide e compatte, le regioni amorfiche possono trovarsi in una delle due situazioni sopra elencate (stato vetroso oppure gommoso) a seconda del tipo di polimero considerato. Materiali di questo tipo sono ad esempio il polietilene ad alta e bassa densità (rispettivamente denominati HDPE e LDPE), il polietilene reticolato (PEX), il polietilene ad altissima massa molecolare (UHMWPE), il polipropilene PP, la poliammide (PA), il poliossimetilene (POM), il politetrafluoro etilene (PTFE), il polivinilidene fluoruro (PVDF), PCTFE (Kel-F), copolimeri fluorurati Tefzel, il polietereeterchetone (PEEK), il polifenilensulfide (PPS), e i poliesteri polietilentereftalato (PET) e polibutilentereftalato (PBT).

I materiali termoindurenti, infine, appartengono alla categoria dei materiali amorfi rigidi vetrosi. Essi sono tuttavia ottenuti da componenti liquidi che anche a temperatura ambiente hanno una viscosità relativamente bassa i quali, dopo una opportuna reazione chimica detta di "indurimento", danno luogo ad un polimero amorfo vetroso costituito da un reticolo

tridimensionale “infinito” le cui maglie sono costituite da legami chimici forti (covalenti). Alcuni materiali di questo tipo sono le resine per materiali compositi (poliestere, epossidiche, vinilestere, acriliche, poliuretatiche, ecc.) e gli adesivi (epossidici, acrilici, poliuretatici, ecc.).

### 3. Meccanismi di interazione polimero-idrogeno

Il meccanismo principale dell'interazione idrogeno-polimero nelle applicazioni a bassa pressione è dovuto alla permeazione delle molecole di idrogeno all'interno della massa dei materiali con conseguente flusso di gas verso l'esterno, da cui possono in linea di principio derivare potenziali problemi economici e di sicurezza. Questo processo è favorito dalla dimensione della molecola di idrogeno (circa 0,29 nm di diametro) che è considerevolmente più piccola rispetto a quella del metano (0,38 nm).

I polimeri non sono invece soggetti all'infragilimento da idrogeno che rappresenta il principale fattore di criticità nel caso dei metalli; l'idrogeno assorbito dai polimeri, infatti, permane allo stato molecolare e non si dissocia come è noto fare nei metalli. Inoltre, l'idrogeno non è in grado di formare radicali liberi, risultando quindi inerte dal punto di vista della possibile degradazione chimica dei polimeri.

L'analisi di seguito riportata è basata principalmente sui due documenti seguenti:

[1] *SANDIA REPORT 2013 (SAND2013-8904) “Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis”*

[2] *KIWA REPORT 2018 (GT-170272-E) Future-proof gas distribution networks*

Tutte le altre fonti bibliografiche di riferimento sono elencate nel relativo paragrafo al termine di questo documento.

### 4. Le proprietà di trasporto dei gas attraverso i polimeri

Le proprietà di trasporto sono quantità facilmente misurabili e caratteristiche del singolo materiale. Molti dati relativi ai materiali polimerici sono presentati in letteratura in funzione di diverse condizioni di temperatura e pressione dell'idrogeno.

Le principali proprietà di trasporto utilizzate per caratterizzare i materiali sono la permeabilità, la diffusività e la solubilità delle molecole di idrogeno nella massa del materiale. Le loro definizioni sono riportate di seguito:

- 1) la solubilità,  $S$ , è la quantità (massa, volume o moli) che possono essere contenute in una quantità specifica (massa, volume o moli) di materiale;
- 2) la diffusività di materia,  $D$ , è rappresentativa della velocità con cui una specie molecolare può diffondere nel materiale;
- 3) la permeabilità  $\Phi$ , si ottiene infine come prodotto della diffusività per la solubilità.

## Solubilità

La solubilità  $S$  è determinata dalle interazioni gas-polimero ed è quindi principalmente associata alle componenti di tipo “termodinamico” nel processo di permeazione. Nei metalli, in cui l'idrogeno molecolare si può dissociare (tipicamente in condizioni di elevata pressione) a contatto col materiale, la solubilità è governata dalla legge di Sievert; per i polimeri, invece, vale la più comune legge di Henry, per cui la solubilità  $S$  è proporzionale alla concentrazione divisa per la fugacità del gas come segue:

$$S = c f^{-1}$$

in cui  $c$  è la concentrazione di idrogeno nel materiale ed  $f$  è la fugacità. Quest'ultima è la tendenza di un gas a “fuggire” da una soluzione (*definizione di G.N. Lewis*). Essa coincide con la sua pressione parziale nel caso di comportamento assimilabile a quello di un gas perfetto (pressione tendente a zero):

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

È possibile calcolare la fugacità a partire dal valore della pressione applicata moltiplicandola per il cosiddetto coefficiente di fugacità  $\gamma$ :

$$f = P \gamma$$

Dati di letteratura (*Tab. 1*) mostrano che per pressioni fino a 50 bar il valore del coefficiente di fugacità  $\gamma$  è molto prossimo all'unità sia per il metano che per l'idrogeno.

Tabella 1: valori del coefficiente di fugacità a varie pressioni e temperature [3]

	CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub>	
	300 K	500 K	300 K	500 K
50 bar	0,92	1,00	1,03	1,02
500 bar	1,04	1,19	1,38	1,24
1000 bar	1,50	1,49	1,76	1,50

Per bassi valori di pressione, anche in caso di miscele gassose, la fugacità risulta in prima approssimazione coincidente con la pressione parziale,  $P_i$  del singolo componente della miscela.

La solubilità  $S$  dell'idrogeno varia in modo molto contenuto al variare del tipo di polimero, della temperatura e della pressione. Con relativamente poche eccezioni, almeno in prima approssimazione, i suoi valori sono compresi tra 5 e 15 [ $\text{mol H}_2/\text{m}^3 \text{MPa}$ ].

### Diffusività

La diffusività  $D$  è una proprietà di trasporto misurata in stato transitorio e può essere considerata un indice della cinetica del fenomeno di trasporto del gas.

### Permeabilità

La permeabilità  $\Phi$  è infine una proprietà del materiale in stato stazionario che si ottiene semplicemente moltiplicando la solubilità  $S$  per la diffusività  $D$ :

$$\phi = D S$$

Valori tipici di letteratura per queste proprietà misurati a temperatura ambiente sono mostrati in *Tab. 2* per alcuni tipi di polimeri.

### Dipendenza dal tipo di polimero

Per quanto riguarda la dipendenza delle proprietà di trasporto dal particolare tipo di polimero, i parametri microstrutturali più rilevanti sono la morfologia molecolare, il grado di cristallinità, il contenuto di cariche, il tipo di additivi e il metodo di stampaggio. Dati di letteratura mostrano infatti che diversi manufatti, anche prodotti con lo stesso tipo di polimero, possono mostrare diversi valori delle proprietà a causa di queste variabili strutturali, di composizione e di processo.

Ad esempio, il grado di cristallinità e le cariche minerali possono ridurre la permeabilità all'idrogeno; al contrario i plastificanti possono, in linea di principio, aumentare la diffusività mentre infine le cariche di nerofumo tendono ad aumentare la solubilità  $S$  dell' $\text{H}_2$ .

Tabella 2: valori delle proprietà di trasporto per alcuni polimeri (tratto da [1])

Material	Description	Temp. (K)	$\Phi \times 10^9$ $\left(\frac{\text{mol H}_2}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}}\right)$	$D \times 10^{10}$ $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$	$S$ $\left(\frac{\text{mol H}_2}{\text{m}^3 \cdot \text{MPa}}\right)$	Ref.
HDPE	None given	293	0.82	1.9	4.3	[72]
HDPE	PE XS10B (Total Petrochemical)	293	0.89	—	—	[81]
PE	None given	293	2.4	3.9	6.3	[72]
PE	$\rho = 0.92, \alpha \sim 47\text{-}53\%$	Room temp.	3.1	0.47	65	[60]
PE	$\rho = 0.923$ $\rho = 0.9605$	293	2.4 1.0	—	—	[84]
PA	None given	293	0.14	—	—	[72]
PA11	None given	293	0.40	0.65	6.2	[85]
PA11	Rilsan TL	293	0.36	—	—	[81]
PEEK	Extruded, $\alpha = 15\%$	298	1.2	0.53	23	[79]
	Injection molded, $\alpha = 27\%$	298	0.67	0.52	13	
	Extruded, $\alpha = 31\%$	298	0.61	0.30	20	
	Compression molded, $\alpha = 38\%$	298	0.39	0.24	16	
PP	None given	293	3.1	—	—	[84]
PCTFE	None given	293	0.31	—	—	[84]
PTFE	$\rho=2.18, \alpha \sim 55\text{-}60\%$	298	3.2	—	—	[60]

Altri effetti noti dalla letteratura sono:

- i valori di permeabilità tendono a rispettare la seguente classifica: elastomeri > amorfici vetrosi > semicristallini ( $T > T_g$ ) > semicristallini ( $T < T_g$ );
- la permeabilità di un polimero lineare è maggiore di quella di un polimero ramificato o innestato;
- la permeabilità di un polimero a bassa densità è maggiore di quella di uno ad alta densità;
- la permeabilità di un polimero termoplastico è maggiore di quella di un polimero reticolato;
- la permeabilità di un polimero tende ad aumentare con il contenuto di umidità (per polimeri idrofili).

La maggior parte di questi effetti può essere spiegata tramite la cosiddetta “teoria del volume libero” che fa risalire la velocità di permeazione dei gas attraverso il materiale con la percentuale di volume che non è occupata fisicamente dalle molecole. Il parametro utilizzato per quantificare questa grandezza è la frazione di volume libero,  $f_a$ , definita come segue:

$$f_a = \frac{v_{tot} - v_{occ}}{v_{tot}}$$

in cui  $v_{tot}$  è il volume totale e  $v_{occ}$  è il volume occupato dalle molecole. Facendo riferimento alla Figura 2, è possibile dedurre che poiché il volume specifico (correlato alla frazione di volume libero  $f_a$  calcolata in precedenza) aumenta da sinistra verso destra, lo stesso ci si può aspettare per la permeabilità. Questo effetto, che riguarda solo la fase amorfa del materiale, si combina poi con l'effetto della fase cristallina che – essendo più compatta – risulta meno permeabile ai gas; ne consegue che all'aumentare della frazione cristallina si riduce in proporzione la permeabilità del materiale.



Figura 2: Variazione del volume libero al variare del tipo di polimero

### Dipendenza dalla temperatura

La dipendenza della permeabilità dalla temperatura segue la ben nota legge di Arrhenius:

$$\phi = \phi_0 e^{\left[\frac{-E_A}{RT}\right]}$$

in cui  $\Phi_0$  è il valore di permeabilità a temperatura “infinita”,  $E_A$  è la cosiddetta “energia di attivazione” del processo di diffusione,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  è la temperatura in Kelvin. Tale dipendenza è stata verificata sperimentalmente per un gran numero di polimeri, come mostrato ad esempio in Figura 3 (i materiali indicati con sfumature di blu sono elastomeri mentre quelli con sfumature di rosso sono polimeri rigidi).

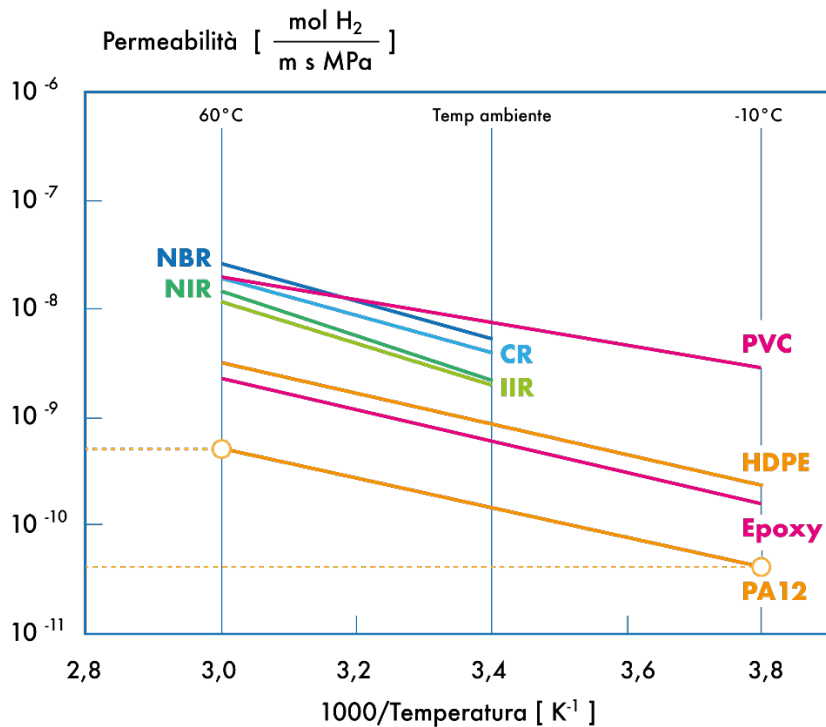


Figura 3: Effetto del tipo di polimero sulla permeabilità al variare della temperatura

Il diagramma di Arrhenius mostrato in Figura 3 permette di concludere che:

- l'andamento dei valori sperimentali della permeabilità all'idrogeno al variare della temperatura nell'intervallo di temperature da -10°C a +60°C segue la legge di Arrhenius per tutti i polimeri;
- la variazione con la temperatura è maggiore per gli elastomeri (con energia di attivazione media del processo di diffusione  $E_A$  pari a circa 33 kJ/mol). Ciò corrisponde ad una variazione all'incirca pari a un ordine di grandezza per una variazione di temperatura di 40°C tra temperatura ambiente e 60°C;
- la variazione con la temperatura è minore per gli altri polimeri (con energia di attivazione media del processo di diffusione  $E_A$  pari a circa 25 kJ/mol). Ciò corrisponde ad una variazione di circa un ordine di grandezza per una variazione di temperatura da -10°C a 60°C;

In base agli stessi dati è anche possibile confermare alcune delle previsioni ottenute con la teoria del volume libero presentata nel paragrafo precedente: si nota infatti che gli elastomeri hanno una permeabilità superiore ai polimeri semicristallini con fase amorfa gommosa (es. HDPE) in cui parte del volume è occupato da una fase rigida cristallina a bassa permeabilità al gas. Questi ultimi hanno a loro volta una permeabilità superiore ai polimeri semicristallini con fase amorfa vetrosa (es. PA12). Per quanto riguarda i polimeri amorfi con fase amorfa vetrosa la dispersione dei valori è maggiore fatto salvo però che, come atteso in base alla teoria, la permeabilità del polimero rigido, vetroso e reticolato (Epoxy) è comunque minore di quella di un polimero termoplastico non reticolato (ad esempio PVC).

#### Dipendenza dalla pressione

Le proprietà di trasporto possono dipendere anche dalla pressione.

Per basse pressioni (fino a 10 MPa), la solubilità può essere considerata indipendente dalla pressione: la concentrazione di gas è proporzionale alla pressione del gas (in accordo con la legge di Henry), con la solubilità definita come il rapporto tra concentrazione e pressione. La diffusione invece può aumentare a causa di un aumento della mobilità molecolare e del volume libero in seguito alla penetrazione del gas nel polimero.

Per alte pressioni, la solubilità può invece diminuire all'aumentare della pressione. La diffusione invece diminuisce a causa della pressione che comprime il materiale e riduce il volume libero.

### Dipendenza dal tipo di gas

La mobilità di una molecola di gas all'interno di un solido polimerico è una funzione esponenziale inversa del rapporto tra il volume della molecola del gas e la frazione di volume libero del polimero,  $f_a$ :

$$\text{mobilità, } M = A_d e^{\left(\frac{-B v^*}{f_a}\right)}$$

in cui  $A_d$  e  $B$  sono costanti del materiale e  $v^*$  è il volume della molecola di gas.

Secondo la teoria del volume libero, la permeabilità  $\Phi$  risulta proporzionale al prodotto della mobilità della molecola per la frazione di volume libero (*Equ. di Flory-Huggins*) e perciò la permeabilità, a parità di frazione di volume libero del materiale:

$$\phi = K f_a e^{\left(\frac{-B v^*}{f_a}\right)}$$

che risulta essere una funzione monotona decrescente all'aumentare del diametro della molecola del gas. Poiché come già ricordato la molecola del metano (*diametro: 0,38 nm*) ha un diametro maggiore rispetto a quella dell'idrogeno (*diametro: 0,29 nm*) se ne deduce che la permeabilità all'idrogeno dei polimeri sarà maggiore di quella al metano; nel caso dell'HDPE, ad esempio, la differenza tra le due è pari a circa un ordine di grandezza in tutto il campo di temperature di interesse (*Figura 4*).

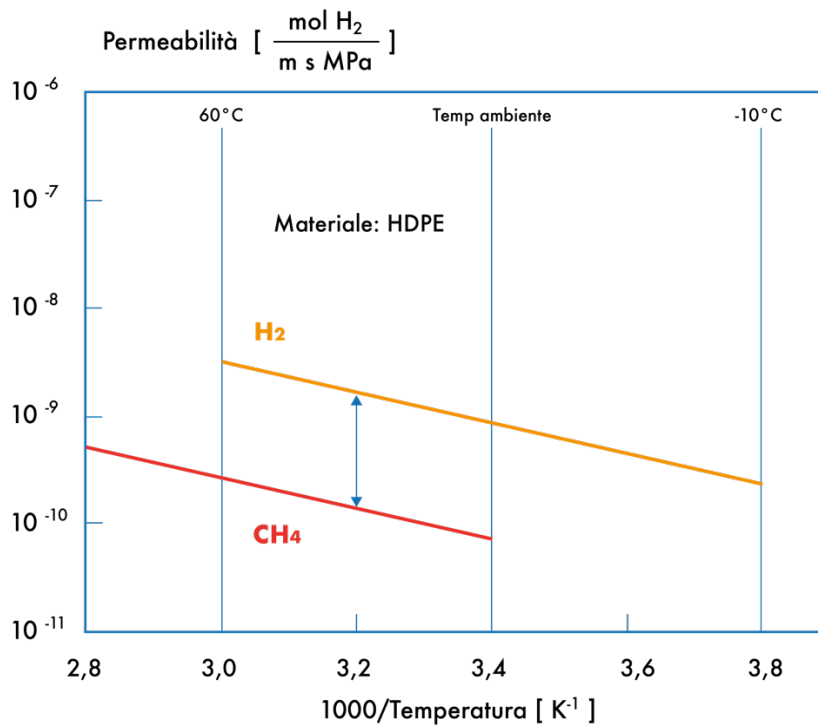


Figura 4: Effetto del tipo di gas sulla permeabilità dell'HDPE (adattato da [9]).

### 5. La velocità di permeazione del gas

La velocità di flusso  $J$  del gas attraverso la barriera costituita dal materiale è una grandezza stazionaria che si ottiene in base alla prima legge di Fick:

$$J = -D \left( \frac{S}{B} \right) f = - \frac{\phi}{B} f$$

in cui  $B$  è lo spessore dello strato barriera e  $f$  è la fugacità. Poiché essa rappresenta di fatto la quantità di gas che permea attraverso il materiale per unità di area e di tempo, per minimizzare le perdite a parità di pressione di trasporto del gas è quindi necessario minimizzare la solubilità e la diffusività (o il prodotto delle due, dato dalla permeabilità) e massimizzare lo spessore.

È anche possibile, in base all'equazione seguente, calcolare il tempo necessario al raggiungimento dello stato stazionario del fenomeno di trasporto:

$$\tau \cong \frac{1}{6} \frac{B^2}{D}$$

A questo punto, sulla base ai valori delle proprietà del materiale e delle equazioni precedenti, è possibile effettuare un semplice calcolo per una tubazione in HDPE in pressione; assumendo le seguenti condizioni operative:

Tubazione: HDPE 80 SDR 11 (serie 5)  
 Pressione operativa massima: 1.5 bar  
 Diametro del tubo: 200 mm  
 Spessore: 18.2 mm  
 Lunghezza: 10 m

Si calcola dapprima il tempo necessario per il raggiungimento dello stato stazionario, che risulta essere di circa 20 giorni:

$$\tau \cong \frac{1}{6} \frac{T^2}{D} = \frac{1}{6} \frac{18.2^2 \cdot 10^{-6} [m^2]}{1.9 \cdot 10^{-10} \left[ \frac{m^2}{s} \right]} = 2.9 \cdot 10^5 s \approx 3 \text{ giorni}$$

il quale costituisce senz'altro una frazione molto piccola del tempo previsto di esercizio di una tubazione per il trasporto di gas (dell'ordine dei 50 anni o più). Per un tratto di tubazione lungo 10 metri la perdita giornaliera massima di idrogeno è invece:

$$J_{max} = -\frac{\phi}{T} f_{max} \cong -\frac{\phi}{T} MOP = -\frac{0.85 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{mol H_2}{m s MPa} \right]}{18.2 \cdot 10^{-3} [m]} 0.15 [MPa]$$

$$J_{max} = 7 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{mol H_2}{m^2 s} \right] = 6 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{mol H_2}{m^2 \text{ giorno}} \right]$$

da cui, convertendo le moli in normal m<sup>3</sup> (1 mole = 2,24 10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>) e moltiplicando per l'area della superficie esterna pari a:

$$A_{tubo} = \pi \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 6.3 [m^2]$$

si ottiene infine un valore pari a circa 0,1 litri/giorno.

## 6. Altri possibili effetti dell'interazione gas-polimero

Come già anticipato nell'introduzione l'idrogeno gassoso – così come il metano – è sostanzialmente inerte dal punto di vista chimico nei riguardi della totalità dei polimeri in quanto è un gas non-polare, non si dissocia e non genera radicali liberi, che sono la principale causa di degradazione per i polimeri a contatto con l'ambiente.

La mole di dati di letteratura che confermano questa previsione è molto estesa e va da misure di peso molecolare fino alla caratterizzazione della resistenza alla propagazione lenta della frattura. In nessuno dei casi si è trovato un effetto significativo di degradazione o variazione delle proprietà. I dati riportati in *Figura 5*, ad esempio, mostrano che la massa molecolare del polimero, valutata da misure di viscosità del materiale nello stato fluido, non varia significativamente durante l'esercizio delle tubazioni in HDPE 80.

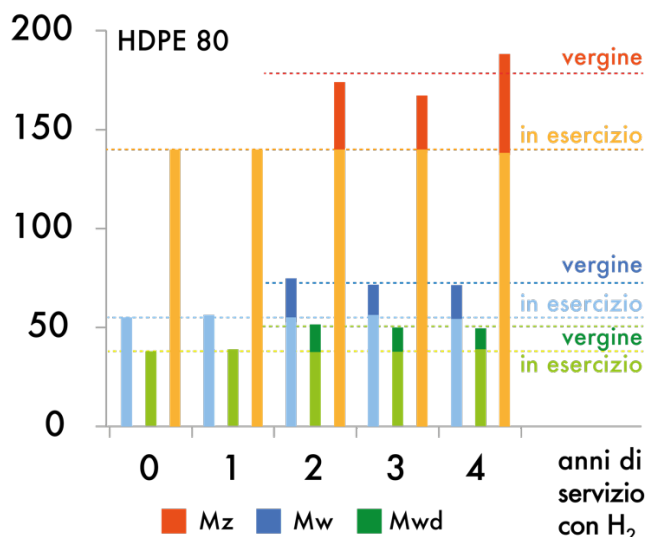


Figura 5: Effetto dell'idrogeno sulle masse molecolari medie pesate (Mw ed Mz) e sulla distribuzione delle masse molecolari (MWD) per diverse tubazioni in HDPE in esercizio [5].

Ciò non significa naturalmente che la degradazione chimica dei polimeri possa essere esclusa in assoluto: è estremamente importante, infatti, porre una particolare attenzione anche ai possibili effetti di impurezze contenute nel gas (ad esempio CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, umidità, ecc.). Altri effetti che possono provocare la variazione delle proprietà dei polimeri nel tempo sono poi legati a processi di tipo fisico: ad esempio l'infragilimento dovuto al dilavamento, da parte del gas che permea attraverso il materiale, di eventuali additivi presenti (plastificanti, modificanti, ecc.) oppure viceversa la plastificazione dei materiali dovuta all'aumento di volume libero provocato dall'assorbimento del gas, che può ridurre il modulo elastico e la resistenza a *creep* a lungo termine dei materiali. Fenomeni di danneggiamento meccanico con aumento dei valori di *compression set* sono infine stati osservati su alcuni elastomeri, anche se prevalentemente nel caso di applicazioni ad elevata pressione.

Si raccomanda quindi di monitorare gli impianti durante l'esercizio (eseguendo eventualmente periodicamente prove distruttive e non distruttive) e di impostare campagne di prova per la previsione del comportamento di lungo termine, di cui la letteratura attualmente disponibile non è particolarmente ricca.

## 7. Indicazioni specifiche per l'HDPE

Il polietilene è un polimero semicristallino con fase amorfa gommosa. La sua struttura è quindi formata da cristalli, che sono impermeabili al gas, e da una fase amorfa in cui il gas può permeare. In particolare, essendo impermeabili, i cristalli aumentano la "tortuosità" del cammino del gas all'interno del polimero.

Il valore di permeabilità del polietilene ad alta densità (*high-density polyethylene, HDPE*) riportato in letteratura a temperatura ambiente varia tra  $8$  e  $9 \cdot 10^{-10}$  [molH<sub>2</sub>/m s MPa]. Questa variabilità può essere attribuita a variazioni nella percentuale di cristallinità dovute al processo

di produzione dei tubi (estrusione) o dei raccordi (stampaggio ad iniezione) oppure a diverse percentuali e diverso grado di dispersione e ripartizione delle cariche (es. nerofumo). La letteratura scientifica evidenzia tuttavia che l'effetto delle cariche può essere molto difficile da prevedere teoricamente a causa delle possibili interferenze con il processo di cristallizzazione (nucleazione) e della presenza di interfacce tra le varie fasi che possono andare soggette a tensionamento/danneggiamento.

Le proprietà di trasporto dipendono quindi dal grado di cristallinità del polimero. Come descritto in Fujiwara et al. (2021), il polietilene ad alta densità (HDPE) ha un maggiore grado di cristallinità e un minore coefficiente di permeabilità rispetto al polietilene a media densità (MDPE), il quale a sua volta ha un maggiore grado di cristallinità ed è meno permeabile all'idrogeno rispetto al polietilene a bassa densità (LDPE).

Come già visto, le proprietà di trasporto possono dipendere dalla pressione del gas. In un lavoro di Fujiwara et al. (2020), viene riportato un esempio di misura delle proprietà di trasporto in HDPE al variare della pressione (10-90 MPa) a 30°C: all'aumentare della pressione il coefficiente di permeabilità diminuisce per effetto di una diminuzione del coefficiente di diffusione. La diminuzione del coefficiente di solubilità è più limitata.

Un altro lavoro, Fujiwara et al. (2021), evidenzia, nel caso del polietilene, come la dipendenza del valore del coefficiente di permeabilità dalla pressione sia maggiore nell'HDPE rispetto all'LDPE, in seguito a una maggiore frazione di volume libero nel materiale meno cristallino.

Infine, dal punto di vista della stabilità chimica o del danneggiamento fisico-meccanico, l'esame della letteratura non ha mostrato particolari criticità per quanto riguarda l'HDPE.

Sono però presenti degli studi in cui si evidenziano delle possibili modifiche chimiche in seguito a rapida depressurizzazione (Kim and Lee, 2023) o del comportamento meccanico in seguito ad esposizione ad alte pressioni (Menon et al., 2016).

## 8. Normativa

La normativa internazionale è relativamente ricca di riferimenti per quanto riguarda il contatto dell'idrogeno dei metalli, che è affrontato ad esempio dalla ISO 11114-1 (Tab. 3); questa norma evidenzia chiaramente come il fattore chiave di compatibilità (*key compatibility characteristic*) per i metalli sia proprio l'infragilimento da idrogeno.

Tabella 3: compatibilità dei materiali metallici a contatto con l'idrogeno secondo ISO

EN ISO 11114-1:2020(E)

Name	Formula	Key compatibility characteristics	Material			
			Cylinder		Valve	
			Accept.	Not acc.	Accept.	Not acc.
HYDROGEN (UN 1049)	H <sub>2</sub>	<b>Risk of hydrogen embrittlement:</b> – QTS are limited to a maximum ultimate tensile strength of 950 MPa; – for seamless steel cylinders made to ISO 9809-1 or ISO 11120 from <b>Cr-Mo</b> quenched and tempered steels: unless they are validated by appropriate testing according to ISO 11114-4, and with a hydrogen partial pressure above 5 MPa (50 bar), the maximum UTS of the steel shall not exceed 950 MPa; – <b>SS</b> may be used for valve diaphragms and springs when there is operating experience that shows the design is suitable and safe. Alternatively, use is also authorized if failure of the SS springs or SS diaphragms does not result in an unsafe condition.	<b>NS</b>		<b>B</b>	
			<b>QTS</b> <b>AA</b> <b>SS</b>		<b>CS</b> <b>SS</b> <b>AA</b> <b>Cu-Be</b> (2%)	
			<b>NS:</b> carbon steels heat treated by normalization <b>QTS:</b> alloy steels treated by quenching and tempering <b>AA:</b> aluminium alloys <b>SS:</b> austenitic type stainless steels <b>B:</b> brass and other copper alloys <b>CS:</b> carbon steels <b>Cu-Be:</b> berillium-copper alloy			

La stessa ISO 11114-1 (Tab. 4) riporta, oltre all’elenco dei polimeri compatibili per il contatto con l’idrogeno (nel quale è purtroppo inspiegabilmente assente l’HDPE), anche il fattore chiave di compatibilità che in questo caso non è più l’irraggimento da idrogeno bensì la permeabilità. Questo tipo di informazioni costituiscono un’autorevole conferma di quanto è stato presentato e discusso nella parte precedente di questa relazione sulla base dei dati di letteratura.

Tabella 4: compatibilità dei materiali polimerici a contatto con l’idrogeno secondo ISO

EN ISO 11114-2 : 2020(E)

Name	Formula	Key compatibility characteristics	Material	
			Acceptable	Acceptable (high permeation)
HYDROGEN (UN 1049)	H <sub>2</sub>	Risk of high permeation	<b>PA</b> <b>PCTFE</b> <b>PEEK</b> <b>PI</b> <b>POM</b> <b>PPS</b> <b>PVC</b> <b>PVDF</b>	<b>PP</b> <b>PTFE</b>  <b>ACM</b> <b>FVMQ</b> <b>VMQ</b>
<b>PLASTICS</b>		<b>ELASTOMERS</b>		
<b>PA:</b> Polyamide <b>PCTFE:</b> Polychlorotrifluoroethylene <b>PEEK:</b> Polyetheretherketone <b>PI:</b> Polyimide <b>POM:</b> Polyoxymethylene <b>PP:</b> Polypropylene <b>PPS:</b> Polyphenylene sulphide <b>PTFE:</b> Polytetrafluoroethylene <b>PVC:</b> Polyvinyl chloride <b>PVDF:</b> Polyvinylidene fluoride		<b>ACM:</b> Polyacrylate rubber <b>CR:</b> Chloroprene rubber <b>EPDM:</b> Ethylene propylene diene monomer <b>FKM:</b> Fluorocarbon rubber <b>FVMQ:</b> Fluoro-vinyl-methyl-siloxane rubber <b>IIR:</b> Butyl rubber <b>NBR:</b> Nitrile rubber <b>PUR:</b> Polyurethane rubber <b>VMQ:</b> Vinyl-methyl-siloxane rubber	<b>CR</b> <b>EPDM</b> <b>FKM</b> <b>IIR</b> <b>NBR</b> <b>PUR</b>	

9. Cosa rimane da fare

Nonostante il quadro di conoscenze scientifiche per la transizione dei materiali polimerici da gas combustibili tradizionali all’idrogeno sia complessivamente esauriente e sostanzialmente rassicurante, esistono attualmente alcune potenziali criticità che devono essere considerate con attenzione e senz’altro meritano ulteriori approfondimenti dal punto di vista sperimentale. Le principali sono elencate di seguito:

- I dati di letteratura sono spesso ottenuti con metodologie di prova e unità di misura eterogenee tra loro che rendono difficile il confronto e la valutazione.
- Le metodologie di prova sono spesso non sufficientemente definite in modo univoco oppure non sono adeguate, specialmente per le alte pressioni.
- Alcune tenute in elastomero hanno mostrato una significativa variazione delle proprietà dopo esposizione all'idrogeno ad alte pressioni che devono essere ulteriormente indagate.

È auspicabile, inoltre, che anche gli aspetti normativi del settore vengano ulteriormente sviluppati in modo da rendere disponibili per gli operatori metodologie di prova che consentano di generare dati riproducibili ed affidabili per rendere univoca la qualificazione dei materiali. Questo è particolarmente necessario nel caso dei materiali polimerici, in quanto la loro denominazione generica spesso non è sufficientemente indicativa dello stato fisico e microstrutturale del materiale che determina le sue prestazioni in contatto con l'idrogeno.

È infine necessario ampliare la gamma di polimeri ed elastomeri sottoposti ad indagine per avere un quadro completo di tutti i possibili effetti della transizione all'idrogeno, soprattutto per quanto riguarda le prestazioni a lungo termine.

#### 10. Indicazioni per l'allestimento di prove sperimentali

In base ai commenti riportati al paragrafo precedente, è evidente come sia fortemente raccomandabile, accanto alle indicazioni presenti in letteratura, poter disporre di dati sperimentali ottenuti direttamente sui materiali impiegati che quantifichino i valori delle loro proprietà più importanti nei riguardi del contatto con l'idrogeno gassoso.

Poiché il coefficiente di diffusione è la caratteristica del materiale che controlla la permeazione, è evidente che si dovrà poter disporre di un metodo sperimentale per la misura di tale coefficiente per i diversi materiali al variare della miscela di gas e della temperatura. La misurazione della permeazione dei gas attraverso i polimeri è un argomento di ampio interesse per molte applicazioni ed è normato ad esempio in ASTM D1434-2015 "*Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting*". Questo standard prevede due procedure diverse (manometrica e volumetrica) per la determinazione semi-quantitativa della trasmissione di gas singoli puri attraverso film e fogli; esso, tuttavia, ha una portata limitata in quanto non prevede l'effettuazione di prove a temperatura diversa da quella ambiente e non tiene conto delle configurazioni e delle applicazioni specifiche dei materiali polimerici per il servizio di idrogeno, particolarmente per applicazioni ad alta pressione. Altri metodi standardizzati sono riportati dalla DIN 53380-2 (metodo manometrico) e dalla ISO 15105-1 2007 "*Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate*"; quest'ultima, in particolare, fa uso di un metodo differenziale che si presta ad essere utilizzato anche a temperature diverse da quella ambiente.

I dati di letteratura mostrano infine che l'effetto della pressione sul valore del coefficiente di diffusione è molto limitato e che quindi esso può, almeno in prima approssimazione, essere trascurato alle pressioni di interesse per questa applicazione. Anche l'effetto delle diverse miscele è probabilmente semplicemente prevedibile in base alla "regola della leva" una volta che sia stato determinato il comportamento per esposizione ai due gas puri: questo semplifica

sicuramente l'onere della campagna sperimentale (anche se è sempre meglio prevedere almeno un paio di verifiche per composizioni intermedie).

Per quanto riguarda invece le possibili interazioni chimiche tra idrogeno e polimero, ci si aspetta che esse siano molto limitate data la natura non-polare di questo gas e la sua scarsa propensione a dissociarsi a contatto con i polimeri. Tuttavia, poiché non è possibile escludere a priori la presenza di contaminanti aggressivi all'interno della miscela di gas di rete e/o di "catalizzatori" delle reazioni di degradazione chimica quali il calore o l'irraggiamento, le condizioni applicative del prodotto devono essere attentamente valutate caso per caso e, se necessario, si deve fare riferimento alla normativa d'uso del prodotto stesso per individuare il tipo di prove consigliate. Alcuni esempi di prove normalmente effettuate per misurare la degradazione chimica dei materiali per il trasporto dei gas sono ad esempio la misura del peso molecolare medio e della distribuzione dei pesi molecolari, prove di OIT oppure spettroscopia FTIR o Raman; perché si tratta in generale di prove che richiedono apparecchiature complesse e costose e operatori esperti, si consiglia in questo caso di fare riferimento a laboratori esterni.

Per quanto riguarda infine le possibili interazioni fisiche tra idrogeno e polimero, esse sono solitamente osservate in modo significativo soltanto a pressioni di esercizio molto elevate. Tuttavia, poiché solitamente con i polimeri gli effetti che si osservano in condizioni estreme a breve termine si possono osservare in alcuni casi anche in condizioni più blande per esposizione a lungo termine e data dalla sostanziale carenza in letteratura di risultati di prove di esposizione a lungo termine dei materiali all'idrogeno, si consiglia di attrezzare il laboratorio con apparecchiature per l'esposizione a lungo termine in atmosfera controllata e di predisporre alcune semplici prove per la misura delle caratteristiche fisico-meccaniche rilevanti per la specifica applicazione, in modo da poterle monitorare nel tempo. Esse possono essere normali prove di trazione o di resistenza all'impatto per i materiali polimerici rigidi oppure prove di *compression set* per i materiali elastomerici.

## 11. Conclusioni

In letteratura sono disponibili molte relazioni quali-quantitative sugli effetti delle correlazioni struttura-proprietà rispetto alla permeazione, il che implica che un polimero può essere specificamente ingegnerizzato per controllare la permeazione. I dati di letteratura riportati nella presente relazione mostrano drastici cambiamenti nel flusso di idrogeno con cambiamenti dello stato chimico-fisico e della cristallinità per i diversi polimeri. In considerazione dell'elevata volatilità dell'idrogeno gassoso, tuttavia, gli effetti della diffusione possono diventare critici nel caso di applicazioni in condizioni di elevato confinamento volumetrico.

La conclusione principale di questo lavoro è che la permeazione dell'idrogeno attraverso i polimeri è al massimo 10 volte maggiore rispetto al metano; dati di letteratura ottenuti mediante prove dirette su HDPE indicano che tale fattore di proporzionalità è più realisticamente compreso tra 5 e 7 [4, 8]. È evidente che questo tema dovrà essere approfondito attraverso un'opportuna campagna sperimentale sui materiali effettivamente in uso. In ogni caso, è opinione comune di letteratura che la perdita di gas dovuta alla permeazione rimanga comunque molto piccola e non ponga particolari problemi dal punto di vista della sicurezza, dell'economia e dell'ambiente nel caso delle tubazioni in HDPE [8].

Per quanto riguarda infine i possibili effetti di degradazione a breve e a lungo termine, i dati di letteratura ad oggi disponibili non evidenziano particolari effetti dell'idrogeno gassoso sull'HDPE normalmente utilizzato nelle reti gas [7, 8, 9]. Lo studio riportato in [9] e condotto su membrane ha dimostrato che i valori di permeabilità del PE100 non cambiano nel tempo per esposizione prolungata (fino a 400 giorni) all'idrogeno, nemmeno a pressioni e temperature elevate. Le stesse evidenze di mancanza di fenomeni di degrado e/o invecchiamento sono riportate in [5] in base a esperimenti condotti su tubazioni nuove di PE80 e PE100 e sulle stesse tubazioni dopo esercizio prolungato con CH<sub>4</sub> (rispettivamente di 20 e 12 anni) su un arco temporale di 4 anni di esercizio con H<sub>2</sub> puro (cfr. Figura 5).

Si segnalano infine due documenti di sintesi rilasciati rispettivamente da TEPPFA (*European Plastic Pipes and Fittings Association*) e da MarcoGaz (*Technical Association of the European Natural Gas Industry*) nei quali si afferma chiaramente che le tubazioni in HDPE sono da ritenersi adatte per l'impiego sia con miscele CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> che con H<sub>2</sub> puro. Il comitato CEN 234 nel documento PD CEN/TR 17797:2022 "Gas infrastructure – Consequences of hydrogen in the gas infrastructure and identification of related standardization need in the scope of CEN/TC 234" inserisce una tabella da cui si evince che per pressioni inferiori a 5 bar e per concentrazioni di idrogeno fino al 100%, non sono previsti effetti dell'idrogeno sulla tubazione in polietilene.

Di conseguenza, per le tubazioni in polietilene alle attuali condizioni di esercizio della rete gas di Trento e Ala (a una pressione di 0.04 bar) non ci sono delle controindicazioni nel miscelare fino al 20% in volume di idrogeno. Tuttavia, è bene considerare che se ci fossero condizioni di esercizio o materiali diversi da quelli analizzati queste conclusioni dovrebbero essere rivalutate. Eventuali problematiche di sicurezza potrebbero insorgere solo in relazione alla permeabilità più elevata dell'idrogeno rispetto al metano, in particolare in caso di tubazioni senza ventilazione.

Poiché tuttavia i diversi materiali possono presentare caratteristiche specifiche diverse a seconda del periodo di installazione, non necessariamente uniformi nei diversi campi di applicazione e poiché non è possibile escludere la presenza di contaminanti nel gas di rete che possono avere un effetto sulla degradazione del polimero, si raccomanda sempre un approfondimento attraverso un'opportuna campagna sperimentale nelle condizioni effettive di esercizio della rete.

## Bibliografia Generale

- [1] R.R. Barth, K.L. Simmons and C. San Marchi "Polymers for Hydrogen Infrastructure and Vehicle Fuel Systems: Applications, Properties, and Gap Analysis" SANDIA REPORT 2013 (SAND2013-8904)
- [2] R. Hermkens, S. Jansma, M. van der Laan, H. de Laat, B. Pilzer and K. Pulles "Future-proof gas distribution networks" KIWA REPORT 2018 (GT-170272-E)
- [3] C.E. Holley, W.J. Warlton and R.K. Ziegler "Compressibility factors and fugacity coefficients calculated from the Beattie-Bridgeman equation of state for hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, ammonia, methane and helium" Los Alamos Scientific Laboratory (Aug. 1958)
- [4] J.P. Hodges, W. Geary, S. Graham, P. Hooker and R. Goff "Injecting hydrogen into the gas network – a literature search" Health and Safety Executive RR1047 (2015)
- [5] H. Iskov "Field test of hydrogen in the natural gas grid" Dansk Gasteknisk Center Project Report EFP05 J.nr. 033001/33031-0053

- [6] AAVV "Hydrogen – a potential future fuel gas" TEPPFA Position Paper (Sept. 2021)
- [7] AAVV "Overview of available test results and regulatory limits for hydrogen admission into existing natural gas infrastructure and end use" Marcogaz Technical Report (2019)
- [8] M.W. Melaina, O. Antonia and M. Penev "Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: A review of key issues" Denver, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2013. NREL/TP-5600-51995.
- [9] M.H. Kloppfer, P. Berne, E. Espuche "Development of Innovating Materials for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas. Study of the Barrier Properties and Durability of Polymer Pipes" *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies Nouvelles*, 2015, 70 (2), pp.305-315. <10.2516/ogst/2014008>. <hal-01149619>

### Bibliografia Specifica per HDPE

- (A1) M.P. Foulc, F. Nony, P. Mazabraud, P. Berne, M.H. Kloppfer, B. Flaconneche, G. Ferreira Pimenta, G. Mueller Syring, I. Alliat "Durability and transport properties of polyethylene pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas" *World Hydrogen Energy Conference June 2006 – Lyon France*
- (A2) Sylvie Castagnet, Jean-Claude Grandidier, Mathieu Comyn, Guillaume Benoit "Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen" *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 89 (2012) 203-209
- (A3) F. Scholten and M. Wolters "Methane permeation through advanced high-pressure plastics and composite pipes" *Plastic Pipes XIV - 14th International Plastic Pipes Conference 2008 – Budapest Hungary*
- (A4) Stephan Kneck and Henrik Iskov "Hydrogen transport in polymer pipes for natural gas distribution – ten years of experience" *Proceedings of the 20th Plastic Pipes Conference PPXX September 6-8, 2021, Amsterdam The Netherlands*
- (A5) Henrik Iskov "Field test of hydrogen in the natural gas grid" *Dansk Gasteknisk Center Project Report EFP05 J.nr. 033001/33031-0053*
- (A6) B. Flaconneche, J. Martin and M.H. Kloppfer "Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride)" *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 56 (2001), No. 3, pp. 261-278
- (A7) Marie-Helene Klopler, Philippe Berne, Eliane Espuche "Development of Innovating Materials for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas. Study of the Barrier Properties and Durability of Polymer Pipes" *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies Nouvelles*, 2015, 70 (2), pp.305-315. <10.2516/ogst/2014008>. <hal-01149619>
- (A8) P. Memari, V. Lachet and B. Rousseau "Gas Permeation in Semicrystalline Polyethylene as Studied by Molecular Simulation and Elastic Model" *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles, Institut Francais du Pétrole*, 2015, 70 (2), pp.227-235. 10.2516/ogst/2012074. hal-01149415
- (A9) H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue, S. Nishimura, High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)-, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 29082–29094. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.215>.
- (A10) H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko, S. Nishimura, Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2)-, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 11832–11848. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.12.223>.
- (A11) N.C. Menon, A.M. Kruizenga, K.J. Alvine, C.S. Marchi, A. Nissen, K. Brooks, Behaviour of Polymers in High Pressure Environments as Applicable to the Hydrogen Infrastructure, *American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division (Publication) PVP 6B-2016 (2016)*. <https://doi.org/10.1115/PVP2016-63713>.

(A12) M. Kim, C.H. Lee, *Hydrogenation of High-Density Polyethylene during Decompression of Pressurized Hydrogen at 90 MPa: A Molecular Perspective*, *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 2880 15 (2023) 2880. <https://doi.org/10.3390/POLYM15132880>.