

Ricerca di Sistema elettrico



Mappatura e censimento di caratteristiche di reti di trasporto
e distribuzione del gas e analisi della compatibilità dei
materiali con l'uso di miscele idrogeno-metano (LA2.33)

A.Di Benedetto, G. Luciani, D. Russo



DI
C
Ma
PI

Descrizione dei materiali delle tubazioni della rete nazionale di distribuzione del gas naturale e degli effetti delle miscele CH_4/H_2 sulla loro struttura e composizione chimica

LA2.33 Mappatura e censimento di caratteristiche di reti di trasporto e distribuzione del gas e analisi della compatibilità dei materiali con l'uso di miscele H_2 - CH_4

A.Di Benedetto, G. Luciani, D. Russo

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università degli Studi di Napoli Federico II

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività: 2

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Almerinda Di Benedetto, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università degli Studi di Napoli Federico II

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: "Mappatura e censimento di caratteristiche di reti di trasporto e distribuzione del gas e analisi della compatibilità dei materiali con l'uso di miscele idrogeno-metano"

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	8
4	Prodotti sviluppati	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	10
6	Sintesi delle attività svolte	11
6.1	Individuazione di normative nazionali ed internazionali di riferimento	11
6.2	Individuazione dei materiali delle reti di distribuzione.....	11
6.3	Test sperimentali.....	11
6.4	Caratterizzazione e confronto del materiale non trattato e trattato	11
7	Dettaglio delle attività svolte.....	12
7.1	Individuazione di normative nazionali ed internazionali di riferimento	12
7.2	Materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale	12
7.2.1	Tubo gas commerciale (utilizzo pressioni $0,04 < \text{MPa} \leq 0,5 \text{ bar}$) saldato, con estremità filettate, zincato	13
7.2.2	Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni $\text{MPC} \leq 12 \text{ bar}$) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE.....	14
7.2.2.1	Rivestimento esterno di polietilene applicato per estrusione	14
7.2.3	Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni $\text{MPC} \leq 12 \text{ bar}$) con estremità lisce, grezzo	15
7.2.4	Tubo PSL 2 Grado L360N (utilizzo pressioni $12 < \text{AP} \leq 75 \text{ bar}$) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE	15
7.2.4.1	Tubo PSL 2 Grado L245N (utilizzo pressioni $12 < \text{AP} \leq 24 \text{ bar}$)	15
7.3	Test sperimentali.....	16
7.4	Caratterizzazione e confronto del materiale non trattato e trattato	16
7.4.1	Diffrazione dei raggi X (XRD).....	17
7.4.2	Microscopia Ottica e a scansione elettronica (SEM).....	19
7.4.3	Spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX)	21
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	26
9	Pubblicazioni scientifiche	27
10	Eventi di disseminazione	28

Indice delle figure

Figura 1 - Apparato sperimentale a) Reattore cilindrico resistente all'idrogeno b) Impianto di alimentazione di gas infiammabili ad alta pressione e gas per inertizzazione.....	16
Figura 2 - Vista frontale e laterale dei campioni. a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H ₂ -95% CH ₄ c) Campione esposto a 10% H ₂ -90% CH ₄	17
Figura 3 - Spettro XRD campione non trattato (rosso), campione esposto a miscela 5% H ₂ -95% CH ₄ (verde) e campione esposto a miscela 10% H ₂ -90% CH ₄ (blu)	18
Figura 4 - Spettro XRD campione non trattato	18
Figura 5 - Spettro XRD campione esposto a miscela 5% H ₂ -95% CH ₄	19
Figura 6 - Spettro XRD campione esposto a miscela 10% H ₂ -90% CH ₄	19
Figura 7 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) campione non trattato. a) Image 100x b) Image 1000x	20
Figura 8 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 5% H ₂ -95% CH ₄ . a) Image 100x b) Image 1000x	20
Figura 9 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 10% H ₂ -90% CH ₄ . a) Image 100x b) Image 1000x	21
Figura 10 - Spettro EDX a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H ₂ -95% CH ₄ c) Campione esposto a 10% H ₂ -90% CH ₄	24

Indice delle tabelle

Tabella 1 -Campi di pressione nei quali sono eserciti i tubi di acciaio, oggetto della S.T.V.F.C.	13
Tabella 2 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio S195T	13
Tabella 3 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L210.....	14
Tabella 4 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L360N.....	15
Tabella 5 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L245N.....	15
Tabella 6 - Dimensione media dei cristalli	18

Lista dei simboli

B.P - Campo di pressione operativa bassa [bar]
M.P.A - Campo di pressione operativa media nel range A ($0,04 < P \leq 0,5$) [bar]
M.P.B - Campo di pressione operativa media nel range B ($0,5 < P \leq 5$) [bar]
M.P.C - Campo di pressione operativa media nel range C ($5 < P \leq 12$) [bar]
A.P. - Campo di pressione operativa alta [bar]
R_m - Carico rottura unitario [Mpa]
R_{t0,5 min} - Carico unitario di snervamento [Mpa]
A_{f min} - Allungamento [%]
A_{xc} - Area della sezione trasversale [mm²]

Riferimenti

[1] DM 16/04/2008 Regola Tecnica per la Distribuzione gas. n.d.

- [2] DM 17/04/2008 Regola Tecnica per il Trasporto gas n.d.
http://www.ca.archiworld.it/normativa/italia/NORME_TECNICHE/DM_17_04_2008.PDF.
- [3] RINA. Nota stampa 2021.
<https://www.rina.org/it/media/press/2021/04/12/certificazione-rete-snam>.
- [4] UNI EN 10208:2009 "Tubi di acciaio per condotte di fluidi combustibili" 2009.
<https://store.uni.com/uni-en-10208-1-2009>.
- [5] UNI EN ISO 3183:2019 "Tubi di acciaio per i sistemi di trasporto per mezzo di condotte" 2019. <https://store.uni.com/uni-en-iso-3183-2019>.
- [6] UNI EN 10255 n.d. <https://store.uni.com/uni-en-10255-2007>.
- [7] Presenza Italgas in Italia n.d. <https://www.italgas.it/chi-siamo/presenza-geografica/>.
- [8] Compravendita Italgas n.d. <https://www.italgas.it/comunicato-price-sensitive/sottoscritto-il-contratto-di-compravendita-relativo-allacquisizione-di-2i-rete-gas/>.
- [9] Wang H, Tong Z, Zhou G, Zhang C, Zhou H, Wang Y, et al. Research and demonstration on hydrogen compatibility of pipelines: a review of current status and challenges. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:28585–604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.158>.
- [10] DM 18/05/2018 Regola Tecnica sulla Qualità del gas n.d.
<https://www.mimit.gov.it/index.php/it/normativa/decreti-ministeriali/decreto-ministeriale-18-maggio-2018-gas-combustibile-aggiornamento-regola-tecnica>.
- [11] Wang Y, Tang Y, Yu H. Microbial Corrosion of L360N Steel in Simulated Flowback Water of Shale Gas Field. *Int J Electrochem Sci* 2022;17:221163.
<https://doi.org/10.20964/2022.11.79>.
- [12] Di Sarli V, Benedetto A Di. Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:637–46.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.016>.

1 Risultati attesi

Lista dei risultati attesi come da capitolato vigente:

1. Censimento dei materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale. Verranno classificati tutti i materiali utilizzati in funzione delle principali proprietà chimiche e fisiche. In particolare, verranno classificati sulla base della composizione chimica e dello spessore.
2. Valutazione dell'effetto del contenuto di H_2 nella miscela CH_4/H_2 sulle proprietà chimiche e fisiche del materiale, in condizioni di elevata pressione (40 bar). Tali risultati verranno organizzati in una mappa che consentirà di quantificare la compatibilità di H_2 nella miscela H_2/CH_4 con il materiale scelto, nelle condizioni investigate.
3. Identificazione di una metodologia per i protocolli sperimentali di valutazione della compatibilità di materiali delle reti e H_2 .
4. Identificazione di possibili pattern di interazione tra costituenti dei materiali e gas riducenti

2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti:

1. Individuazione di normative nazionali ed internazionali in riferimento all'implementazione dell'idrogeno nell'attuale infrastruttura di trasporto di gas naturale. In particolare è stata individuata come normativa di riferimento la norma UNI EN ISO 3183.
2. Individuazione dei materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale. Si è presa in riferimento per le successive analisi la rete di distribuzione di ITALGAS in quanto quest'ultimo risulta essere il principale operatore in Italia ricoprendo da solo una quota di mercato del 33% con una rete di distribuzione di oltre 60 mila km. Inoltre, nel 2024 ITALGAS ha acquisito 2i Rete Gas (secondo operatore in Italia per la distribuzione del gas), diventando così il primo operatore europeo nel settore della distribuzione del gas. I materiali sono stati classificati in base alle pressioni operative, sulla base delle normative di riferimento. Per ciascun materiale sono stati inoltre individuate la composizione chimica e le principali caratteristiche meccaniche quali carico di rottura unitario, carico unitario di snervamento ed elongazione.
3. Selezione del materiale da utilizzare nelle successive fasi di sperimentazione. In particolare, la selezione è stata effettuata basandosi sulla norma UNI EN ISO 3183, scegliendo un materiale utilizzato per il trasporto di gas naturale a pressione operative elevate (40 bar)
4. Progettazione dei test sperimentali di contatto tra miscele CH_4/H_2 e campioni di materiali, a pressioni elevate (40 bar).
5. Adeguamento del set-up sperimentale e delle linee gas per poter condurre in sicurezza le prove di contatto tra i campioni e due miscele CH_4/H_2 (miscela 1: 5% di H_2 , miscela 2: 10% H_2) ad elevata pressione.
6. Caratterizzazione dei materiali testati prima del contatto con H_2 tramite diffrazione dei raggi X (XRD), microscopia ottica e a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX).
7. Test di contatto tra il materiale e miscele CH_4/H_2 (5%-10% H_2) alla pressione di 40 bar in reattore cilindrico in lega metallica a base di acciaio resistente all'idrogeno.
8. Caratterizzazione del materiale post-esposizione e confronto con materiale non trattato: diffrazione dei raggi X (XRD), microscopia ottica e a scansione elettronica (SEM) e spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX).
9. Confronto dei risultati delle analisi dei campioni pre e post trattamento in miscele $\text{CH}_4\text{-H}_2$:
 - Le analisi XRD hanno mostrato che l'esposizione alle miscele $\text{CH}_4\text{-H}_2$ non ha alterato significativamente la struttura cristallina del materiale, mantenendo invariata la fase cristallina dominante, identificata come ferro (Fe). La dimensione media dei cristalli, calcolata tramite la formula di Scherrer, non ha subito variazioni significative.
 - La microscopia SEM non ha evidenziato alterazioni significative della morfologia superficiale. Non sono stati osservati segni di attacco da idrogeno, quali fessurazioni o degrado superficiale evidente.
 - L'analisi EDX ha confermato l'assenza di variazioni significative nella composizione elementare superficiale. La leggera presenza di ossigeno nei campioni trattati è attribuibile a ossidazione superficiale e non a trasformazioni strutturali del materiale.

10. È stato quindi possibile individuare una metodologia per i protocolli sperimentali di valutazione della compatibilità di materiali delle reti e H₂ come riportato di seguito:

1. Descrizione dei campioni

- Materiale: Acciaio utilizzato nelle reti di distribuzione del gas naturale (specificare grado e composizione chimica).
- Condizioni iniziali: Stato del materiale prima del test (trattamenti termici, condizioni superficiali, ecc.).
- Dimensioni dei campioni: Definite in funzione delle tecniche di analisi impiegate o di opportune specifiche per le prove meccaniche.

2. Condizioni di esposizione

- Selezione delle condizioni sperimentali quali composizione della miscela, pressione, temperatura e durata dell'esposizione in base agli obiettivi dello studio

3. Caratterizzazione del materiale

a. Analisi strutturale e morfologica come ad esempio:

- Diffrazione a raggi X (XRD): Per identificare eventuali variazioni nella struttura cristallina.
- Microscopia elettronica a scansione (SEM): Per l'analisi della morfologia superficiale e la ricerca di segni di degrado.
- Spettroscopia a dispersione di energia (EDX): Per la composizione elementare superficiale.

b. Analisi della diffusione dell'idrogeno come ad esempio:

- Permeazione elettrochimica: Per valutare la mobilità dell'idrogeno nel metallo.

c. Prove meccaniche come ad esempio:

- Prova di trazione: Per valutare l'eventuale perdita di resistenza meccanica.
- Prova di impatto Charpy: Per valutare la tenacità del materiale dopo l'esposizione.

L'integrazione di diverse tecniche analitiche consentirà di ottenere un quadro completo della compatibilità dei materiali con l'idrogeno, fornendo basi solide per l'eventuale aggiornamento delle normative di settore.

3 Prodotti attesi

Nell'ambito della LA2.33 non erano previsti prodotti hardware/software.

4 Prodotti sviluppati

Nell'ambito della LA2.33 non erano previsti prodotti hardware/software.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC) e spettroscopia di desorbimento Termico Programmato (TDS) preventivate non sono state possibili perché la dimensione dei campioni (20x20 mm) non ha consentito il loro alloggiamento nei contenitori di analisi. Si è convenuto che la riduzione di dimensioni mediante un eventuale taglio avrebbe potuto alterare la superficie e quindi inficiare l'attendibilità della misura.

La forma massiva del campione ha reso necessaria una spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR). Gli spettri acquisiti mediante tale metodologia di campionamento non sono risultati significativi e attendibili, a causa del difficile contatto tra il campione e il cristallo di misura. Tale difficoltà è da attribuire alle grandi dimensioni nonché alla durezza del materiale.

Nonostante le difficoltà riscontrate con tali metodologie di analisi, l'utilizzo delle tecniche di diffrazione dei raggi X (XRD) e Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) corredata Analisi Elementale (EDX) ha consentito una esaustiva caratterizzazione morfologico, strutturale e composizionale della superficie con elevata sensibilità, garantendo la riproducibilità e l'affidabilità dei risultati ottenuti.

In particolare, l'analisi morfologica mediante SEM è stata effettuata anche sulle sezioni di taglio per verificare eventuali variazioni indotte dal trattamento per diffusione dell'idrogeno nel bulk.

In conclusione, nonostante il numero di tecniche di caratterizzazione dei materiali ridotto rispetto a quanto preventivato, si è riusciti ad ottenere i risultati attesi e le informazioni necessarie a trarre conclusioni sulla compatibilità dei materiali con la presenza di idrogeno.

Si precisa che nella proposta LA 2.33, l'attività è concentrata sulla rete di distribuzione mentre nel titolo erroneamente era stata inserita anche la rete di trasporto.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 Individuazione di normative nazionali ed internazionali di riferimento

Attualmente non ci sono linee guida ben definite per l'implementazione di idrogeno nella rete nazionale a causa di mancanza di dati tecnici/sperimentali a riguardo. Si è presa come riferimento la norma UNI EN ISO 3183:2019.

6.2 Individuazione dei materiali delle reti di distribuzione

Sono stati individuati i materiali della rete nazionale di distribuzione del gas sulla base di una *Specifica Tecnica di Valutazione e di Fornitura e di Collaudo (S.T.V.F.C)* emessa da ITALGAS per conformarsi alla normativa UNI EN ISO 3183. Non è stato possibile reperire dati esaustivi riguardo la rete nazionale SNAM o ad altri distributori, né tramite contatti diretti con i referenti né in letteratura. Per tale motivo, si è deciso di utilizzare come riferimento la documentazione di ITALGAS. In accordo con la normativa e la specifica tecnica, è stato selezionato il materiale PSL 2 Grado L360N.

6.3 Test sperimentali

Sono stati eseguiti i test di contatto tra il materiale e le miscele di metano/idrogeno alla pressione di 40 bar. Le prove sono state condotte esponendo i campioni per due settimane concentrazioni di idrogeno pari al 5% e al 10%.

6.4 Caratterizzazione e confronto del materiale non trattato e trattato

È stata effettuata la caratterizzazione ed il confronto dei campioni pre e post-esposizione tramite XRD, SEM ed EDX.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Individuazione di normative nazionali ed internazionali di riferimento

In seguito ai DM 16/04/2008 Regola Tecnica per la Distribuzione gas [1], DM 17/04/2008 Regola Tecnica per il Trasporto gas [2] proposti a livello nazionale si è resa necessaria, nel caso di ITALGAS, l'emissione di una *Specifica Tecnica di Valutazione (S.T.V.) 15AA300_2* per conformare alla normativa i tubi per condotte CH₄. I dati tecnici relativi ad altri distributori non sono pubblici ed esaustivi, motivo per il quale si è scelto come riferimento la rete ITALGAS. In una nota stampa, è stato annunciato che RINA sta collaborando con SNAM per la verifica della compatibilità delle linee del gas con l'idrogeno e la possibile certificazione [3].

Tale specifica fa riferimento ai DM 16/04/2008 e DM 17/04/2008 e alla UNI EN 10208:2009 "Tubi di acciaio per condotte di fluidi combustibili" [4], una norma europea che specifica le condizioni tecniche di fornitura dei tubi in acciaio saldati e senza saldatura per il trasporto a terra di fluidi combustibili. Questa norma fa parte di un documento in più parti, con la Parte 1 che tratta specificamente i tubi di classe di requisito A. La norma copre vari aspetti, tra cui il processo di fabbricazione, la composizione chimica, le proprietà meccaniche, le dimensioni, le tolleranze dimensionali, le prove, l'ispezione e la marcatura. La "classe di requisito" si riferisce alle specifiche tecniche che un tubo deve soddisfare. Nella norma EN 10208, ci sono due classi di requisiti: Classe A e Classe B.

Successivamente all'emissione della norma UNI EN ISO 3183 "Tubi di acciaio per i sistemi di trasporto per mezzo di condotte" [5], che annulla e sostituisce le UNI EN 10208-1 e UNI EN 10208-2, c'è stato un ulteriore adeguamento e quindi l'emissione di una nuova *Specifica Tecnica di Valutazione e di Fornitura e di Collaudo (S.T.V.F.C) 15AA300_1*, che annulla e sostituisce la precedente. La UNI EN ISO 3183:2019 introduce diverse novità rispetto alle versioni precedenti, focalizzandosi principalmente su sistemi di trasporto più complessi e condotte ad alta pressione. La norma stabilisce una serie di gradi di qualità (come L245, L290, L360, L415), che specificano la resistenza minima alla trazione e la saldabilità dei materiali, rispondendo alle necessità di resistenza meccanica in ambienti operativi più severi. Inoltre, pone una maggiore attenzione alle prove di resistenza alla corrosione, all'integrità strutturale e ai test di saldatura, garantendo la sicurezza e la durabilità dei tubi anche in applicazioni internazionali e per il trasporto di petrolio e gas naturale attraverso condotte terrestri e sottomarine. In ogni caso, ad oggi le normative non prevedono la possibilità di immissione di idrogeno a causa dell'assenza di dati sperimentali in grado di supportare e guidare lo sviluppo delle normative stesse. Ai fini dell'adeguamento, pertanto, è necessario prevedere campagne sperimentali per testare la compatibilità tra materiale delle condotte e le miscele CH₄/ H₂.

7.2 Materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale

Sono stati individuati i materiali di parte della rete nazionale di distribuzione del gas sulla base di una Specifica Tecnica di Valutazione e di Fornitura e di Collaudo (S.T.V.F.C) emessa da ITALGAS riportante le caratteristiche delle condotte necessarie per conformarsi alle normative UNI EN 10255 [6] e UNI EN ISO 3183. Si è presa in riferimento per le successive analisi la rete di distribuzione di ITALGAS in quanto quest'ultimo risulta essere il principale operatore in Italia ricoprendo da solo una quota di mercato del 33% con una rete di distribuzione di oltre 60 mila km [7]. Inoltre, nel 2024 ITALGAS ha acquisito 2i Rete Gas (secondo operatore in Italia per la distribuzione del gas), diventando così il primo operatore europeo nel settore della distribuzione del gas [8].

La S.T.V.F.C. definisce i requisiti minimi dei tubi saldati di acciaio non legato richieste da ITALGAS. Specifica in particolare:

- Le caratteristiche metallurgiche dell'acciaio con il quale devono essere realizzati i tubi saldati per la distribuzione del gas naturale;
- Le dimensioni dei tubi;
- Il processo di fabbricazione;
- La tipologia dei controlli e le modalità delle prove che il Fornitore deve garantire a ITALGAS per le forniture di tubi.

Tabella 1 - Campi di pressione nei quali sono eserciti i tubi di acciaio, oggetto della S.T.V.F.C.

Tubo di acciaio saldato non legato		CAMPO DI PRESSIONE [bar]					
P.to	Tipo	B.P. $\leq 0,04$	M.P.A $0,04 < P \leq 0,5$	M.P.B. $0,5 < P \leq 5$	M.P.C $5 < P \leq 12$	A.P. $12 < P \leq 24$	A.P. $24 < P \leq 70$
7.2.1	Commerciale, saldato estremità filettate, zincato UNI EN 10255	X	X				
7.2.2	Estremità lisce con rivestimento esterno di PE UNI EN ISO 3183	X	X	X	X		
7.2.3	Estremità lisce grezzo UNI EN ISO 3183	X	X	X	X		
7.2.4	Estremità lisce con rivestimento esterno di PE UNI EN ISO 3183					X	X

7.2.1 Tubo gas commerciale (utilizzo pressioni $0,04 < MPA \leq 0,5$ bar) saldato, con estremità filettate, zincato

Il tubo gas commerciale saldato, con estremità filettate, zincato deve essere conforme alla norma UNI EN 10255 e le caratteristiche devono essere:

1. acciaio di Grado S195T e designazione numerica 1.0026;
2. analisi di colata dell'acciaio di Grado S195T deve essere conforme alle prescrizioni indicate nella Tabella 1 della norma UNI EN 10255;
3. acciaio di Grado S195T deve avere un carico unitario di snervamento di $R_{t0,5 \text{ min.}} = 195$ Mpa

Tabella 2 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio S195T

Grado acciaio	Numero acciaio	Caratteristiche meccaniche			Composizione chimica % (Analisi di colata)			
		Carico rottura unitario	Carico unitario di snervamento	Allungamento	C	Mn	P	S
		Rm [Mpa]	$R_{t0,5 \text{ min}}$ [Mpa]	$A_f \text{ min}$ [%]	MAX	MAX	MAX	MAX
S195T	1.0026	320 ÷ 520	195	20	0,20	1,40	0,035	0,030

7.2.2 Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni MPC ≤ 12 bar) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE

Il Tubo PSL 1 Grado L210 con estremità lisce e rivestimento esterno di PE deve essere conforme alla norma UNI EN ISO 3183 e le caratteristiche metallurgiche devono essere:

1. L'acciaio deve essere di Grado L210
2. L'analisi di colata dell'acciaio di Grado L210 deve essere conforme alle prescrizioni indicate nella Tabella 4 della norma UNI EN ISO 3183;
3. L'acciaio di Grado L210 deve avere un carico unitario di snervamento $R_{t0,5 \min} = 210 \text{ N/mm}^2$

Tabella 3 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L210

Grado acciaio	Numero acciaio	Caratteristiche meccaniche			Composizione chimica % (Analisi di colata)			
		Carico rottura unitario Rm [Mpa]	Carico unitario di snervamento $R_{t0,5 \min}$ [Mpa]	Allungamento $A_f \min$ [%]	C	Mn	P	S
L210		335	210	*	0,22	0,90	0,030	0,030

NOTA: *L'allungamento $A_f \min$ [%] viene valutato tramite la seguente equazione:

$$A_f = C \frac{A_{xc}^{0,2}}{U^{0,9}} \quad [1]$$

Dove:

- C è 1940 usando il SI;
- A_{xc} è l'area della sezione trasversale del provino di trazione applicabile, espressa in millimetri quadrati (square inches), come segue:
 - per provini a sezione circolare, $130 \text{ mm}^2 (0,20 \text{ in}^2)$ per provini di diametro 12,7 mm (0,5 in) e 8,9 mm (0,35 in); $65 \text{ mm}^2 (0,10 \text{ in}^2)$ per provini di diametro 6,4 mm (0,25 in);
 - per i provini a sezione piena, il valore minore tra $485 \text{ mm}^2 (0,75 \text{ in}^2)$ e l'area della sezione trasversale del provino, ottenuta utilizzando il diametro esterno specificato e lo spessore di parete specificato del tubo, arrotondato ai $10 \text{ mm}^2 (0,01 \text{ in}^2)$ più vicini;
 - per i provini a striscia, il valore minore tra $485 \text{ mm}^2 (0,75 \text{ in}^2)$ e l'area della sezione trasversale del provino, ottenuta utilizzando la larghezza specificata del provino e lo spessore specificato della parete del tubo, arrotondato ai $10 \text{ mm}^2 (0,01 \text{ in}^2)$ più vicini.
- U è il carico unitario di snervamento minimo, espresso in Mpa.

7.2.2.1 Rivestimento esterno di polietilene applicato per estrusione

Il tubo di acciaio deve avere un rivestimento esterno di polietilene a triplo strato conforme alla norma UNI 9099 con le integrazioni e chiarimenti contenuti nei punti successivi.

Costituzione del rivestimento:

1. Il rivestimento richiesto deve essere quello designato dalla norma UNI 9099 con (R3). È realizzato da:
 - a. uno strato di fondo, costituito da resina a base epossidica liquida o in polvere;
 - b. strato d'adesivo a base polietilenica;
 - c. strato esterno di protezione realizzato con polietilene;
2. Non è consentito l'utilizzo di polietilene riciclato e/o rigenerato;

- Il valore dell'aderenza del rivestimento, pari a 7 N/mm, conforme alle prescrizioni della norma UNI 9099, è da intendersi come valore minimo assoluto.

7.2.3 Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni $MPC \leq 12$ bar) con estremità lisce, grezzo

Il Tubo PSL 1 Grado L210) con estremità lisce, grezzo deve essere conforme alla norma UNI EN ISO 3183 e le caratteristiche metallurgiche sono le stesse mostrate per il caso 7.2.2

7.2.4 Tubo PSL 2 Grado L360N (utilizzo pressioni $12 < AP \leq 75$ bar) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE

Il Tubo PSL 2 Grado L360N con estremità lisce e rivestimento esterno di PE deve essere conforme alla norma UNI EN ISO 3183 e le caratteristiche metallurgiche devono essere le seguenti:

- L'acciaio deve essere di Grado L360N;
- L'analisi di colata dell'acciaio L360N, deve essere conforme alle prescrizioni indicate nella Tabella 5 della norma UNI EN ISO 3183;
- L'acciaio L360N deve avere un carico unitario di snervamento $R_{t0,5 \min.} = 360 \text{ N/mm}^2$

Tabella 4 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L360N

Grado acciaio	Caratteristiche meccaniche			Composizione chimica % (Analisi di colata)							
	Carico rottura unitario	Carico unitario di snervamento	Allung.	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
	R _m [Mpa]	R _{t0,5 min} [Mpa]	A _{f min} [%]	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX
L360N	460÷760	360÷510	20	0,22	0,45	1,40	0,025	0,015	0,10	0,05	0,04

NOTA: *L'allungamento $A_f \min$ [%] viene valutato tramite l'equazione [1].

7.2.4.1 Tubo PSL 2 Grado L245N (utilizzo pressioni $12 < AP \leq 24$ bar)

Limitatamente per l'utilizzo a pressioni $12 < MOP \leq 24$ bar, in alternativa al tubo di acciaio PSL 2 Grado L360N, è ammesso all'impiego aziendale il tubo di acciaio PSL 2 Grado L245N. Le caratteristiche metallurgiche devono essere le seguenti:

- L'acciaio deve essere di Grado L245N;
- L'acciaio L245N deve avere un carico unitario di snervamento $R_{t0,5 \min.} = 245 \text{ N/mm}^2$;

Tabella 5 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L245N

Grado acciaio	Caratteristiche meccaniche			Composizione chimica % (Analisi di colata)							
	Carico rottura unitario	Carico unitario di snervamento	Allung.	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
	R _m [Mpa]	R _{t0,5 min} [Mpa]	A _{f min} [%]	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX
L245N	415÷655	245÷440	22	0,28	0,40	1,20	0,025	0,015	/	/	/

NOTA: *L'allungamento $A_f \min$ [%] viene valutato tramite l'equazione [1].

7.3 Test sperimentali

Per valutare l'impatto dell'idrogeno sulle tubazioni della rete esistente, il presente studio prevede test sperimentali condotti a 40 bar. Tale pressione è rappresentativa delle condizioni operative medio-alte tipiche della rete di distribuzione attuale. Consente inoltre di aumentare la velocità di diffusione e quindi di condurre i test in condizioni conservative. Sono stati eseguiti i test di contatto tra il materiale e le miscele di CH_4/H_2 , utilizzando un reattore cilindrico in lega metallica a base di acciaio resistente all'idrogeno. Le specifiche del reattore sono le seguenti:

- Volume interno: 1,0 L
- Fornace esterna per il riscaldamento e sistema di controllo della temperatura
- Pmax: 300 bar @ Tmax: 350 °C

Il reattore è collegato ad un impianto di alimentazione di gas infiammabili ad alta pressione e gas per inertizzazione. Le prove sono state condotte esponendo i campioni per un periodo di 2 settimane a temperatura ambiente e pressione di 40 bar in atmosfera CH_4/H_2 , con concentrazioni di idrogeno al 5% e al 10%. Questi valori risultano rappresentativi delle concentrazioni ipotizzate per una futura integrazione dell'idrogeno nel sistema gas naturale, in linea con le sperimentazioni condotte in altri progetti europei e da SNAM rete gas [9]. Per semplicità, il contenuto di gas naturale nella miscela è stato considerato costituito esclusivamente da CH_4 essendo quest'ultimo il componente presente in maggior quantità (DM 18/05/2018 Regola Tecnica sulla Qualità del gas) [10].

In Figura 1, viene mostrata un'immagine del reattore e del sistema di alimentazione del gas in pressione.

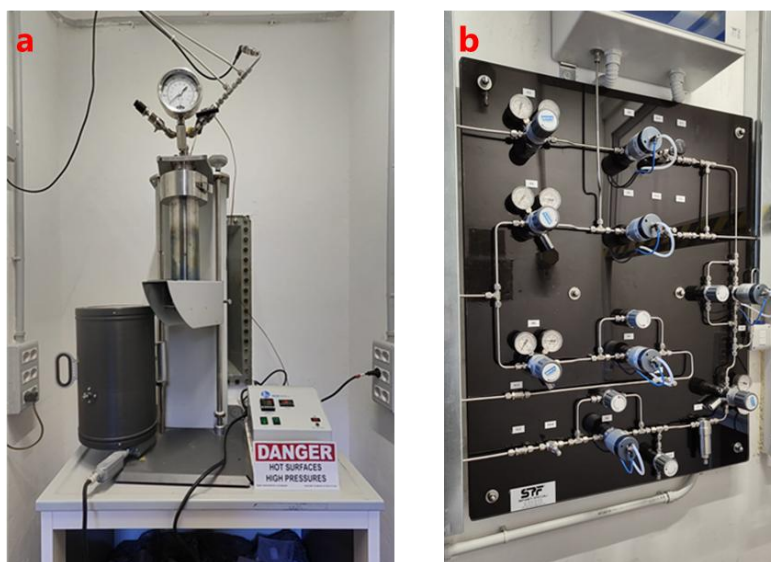


Figura 1 - Apparato sperimentale a) Reattore cilindrico resistente all'idrogeno b) Impianto di alimentazione di gas infiammabili ad alta pressione e gas per inertizzazione

7.4 Caratterizzazione e confronto del materiale non trattato e trattato

In accordo con la norma, la specifica tecnica e le condizioni sperimentali selezionate, è stato scelto il materiale PSL 2 Grado L360N. Il materiale è stato trattato senza rivestimento polimerico al fine di effettuare una valutazione conservativa. Se il materiale risulta adeguato in queste condizioni, l'aggiunta di un rivestimento polimerico o altre forme di protezione potranno solo migliorare ulteriormente la sua resistenza e performance.

I campioni utilizzati per i test hanno dimensioni (20x20x3) mm e per ogni test sono stati utilizzati 5 campioni dello stesso materiale al fine di garantire la ripetibilità dei risultati ottenuti. In Figura 2 si riportano vista frontale e laterale dei campioni.

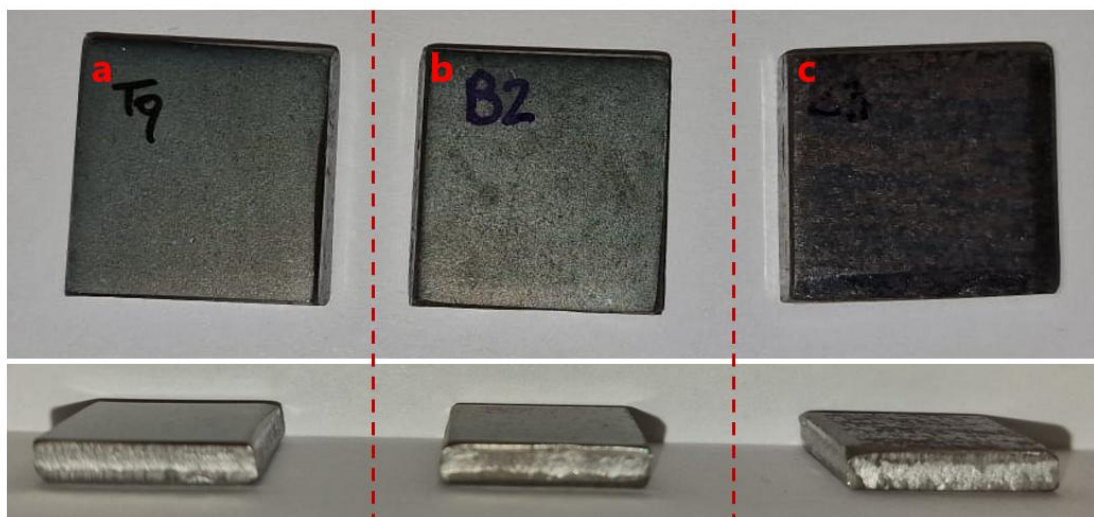


Figura 2 - Vista frontale e laterale dei campioni. a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H_2 -95% CH_4 c) Campione esposto a 10% H_2 -90% CH_4

È stato effettuato un confronto tra le caratteristiche del materiale non esposto e quella del materiale esposto alle miscele di CH_4/H_2 . Tale caratterizzazione è stata effettuata tramite:

9. Diffrazione dei raggi X (XRD) per valutare natura delle fasi cristalline e dimensione media dei cristalli nei campioni prima e dopo il contatto con le miscele gassose
10. Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) per determinare microstruttura macrostruttura, nonché distribuzione dimensionale dei grani cristallini.
11. Spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX) per valutare composizione elementare dei campioni, nonché la natura delle inclusioni e la distribuzione degli elementi sulla superficie, prima e dopo il trattamento.

7.4.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Di seguito sono riportati gli spettri XRD relativi al campione non trattato (Figura 4), al campione con esposizione a miscela 5% H_2 -95% CH_4 (Figura 5) ed al campione con esposizione a miscela 10% H_2 -90% CH_4 (Figura 6). In Figura 3 - Spettro XRD campione non trattato (rosso), campione esposto a miscela 5% H_2 -95% CH_4 (verde) e campione esposto a miscela 10% H_2 -90% CH_4 (blu) Figura 3 sono riportati gli spettri IR e in Tabella 6) è riportata la dimensione media dei cristalli. In tutti i campioni è presente un'unica fase cristallina, contraddistinta da un picco di diffrazione a circa $2\theta = 45^\circ$, identificato come ferro (Fe). L'invarianza del profilo di diffrazione conferma che la fase cristallina dominante rimane invariata dopo il trattamento. Dal confronto dei tre spettri di diffrazione risulta che l'esposizione alle miscele di CH_4 e H_2 non ha prodotto alcuna alterazione significativa della struttura. In particolare, l'assenza di bande caratteristiche di fase amorfe ne fa escludere la loro formazione. La dimensione media dei cristalli, valutata attraverso la formula di Scherrer (Tabella 6) non subisce alcuna variazione. Infine, l'invarianza della posizione e della forma del picco di diffrazione suggerisce che il trattamento con i idrogeno non abbia indotto significativi stress nella struttura cristallina dei campioni.

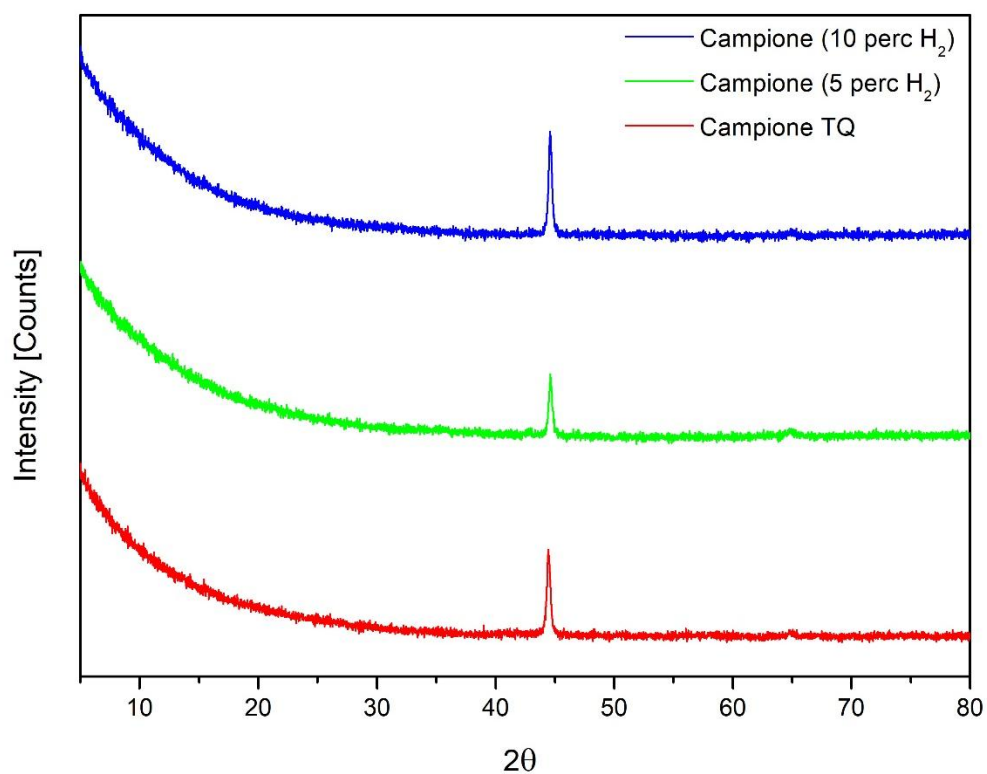


Figura 3 - Spettro XRD campione non trattato (rosso), campione esposto a miscela 5% H₂-95% CH₄ (verde) e campione esposto a miscela 10% H₂-90% CH₄ (blu)

Tabella 6 - Dimensione media dei cristalli

Campione	Dimensione cristalli [nm]
Non trattato	16.53
Esposto a miscela 5% H ₂ -95% CH ₄	12.21
esposto a miscela 10% H ₂ -90% CH ₄	15.99

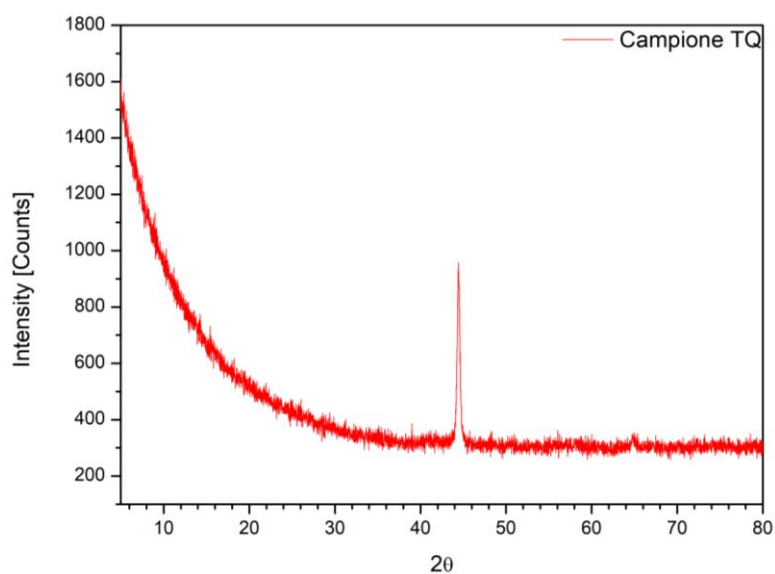


Figura 4 - Spettro XRD campione non trattato

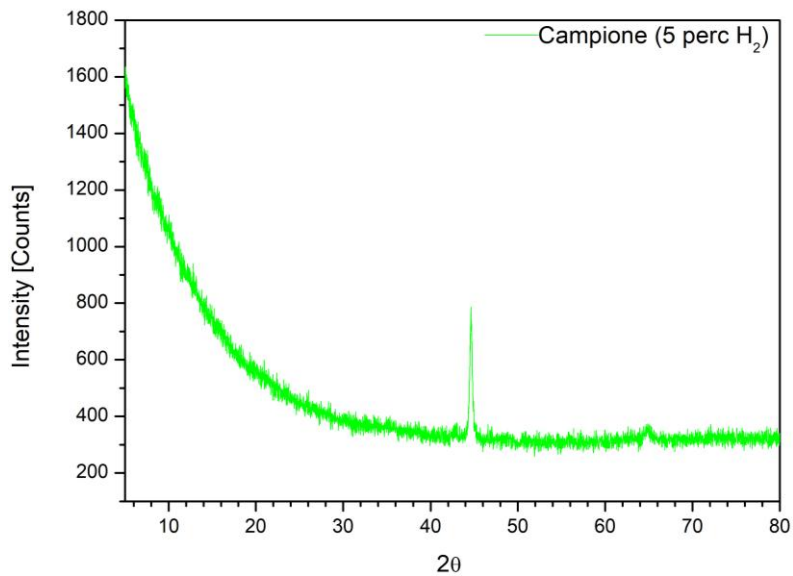


Figura 5 - Spettro XRD campione esposto a miscela 5% H_2 -95% CH_4

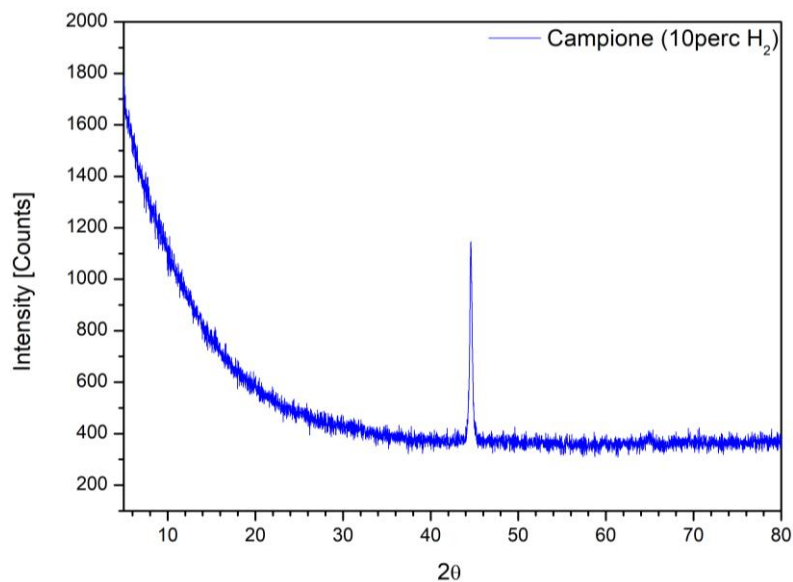


Figura 6 - Spettro XRD campione esposto a miscela 10% H_2 -90% CH_4

7.4.2 Microscopia Ottica e a scansione elettronica (SEM)

Le immagini SEM con risoluzione 100x (a) e 1000x (b) relative al campione non trattato (Figura 7) e ai capioni esposti a a miscela 5% H_2 -95% CH_4 (Figura 8) e 10% H_2 -90% CH_4 (Figura 9) sono riportate di seguito. L'analisi non evidenzia alterazioni significative della morfologia superficiale: non si osservano segni di attacco da idrogeno, quali fessurazioni o alterazioni marcate della morfologia o degrado superficiale. Le variazioni di rugosità e distribuzione delle microstrutture potrebbero essere dovute alla naturale variabilità tra campioni, piuttosto che a un effetto dell'esposizione.

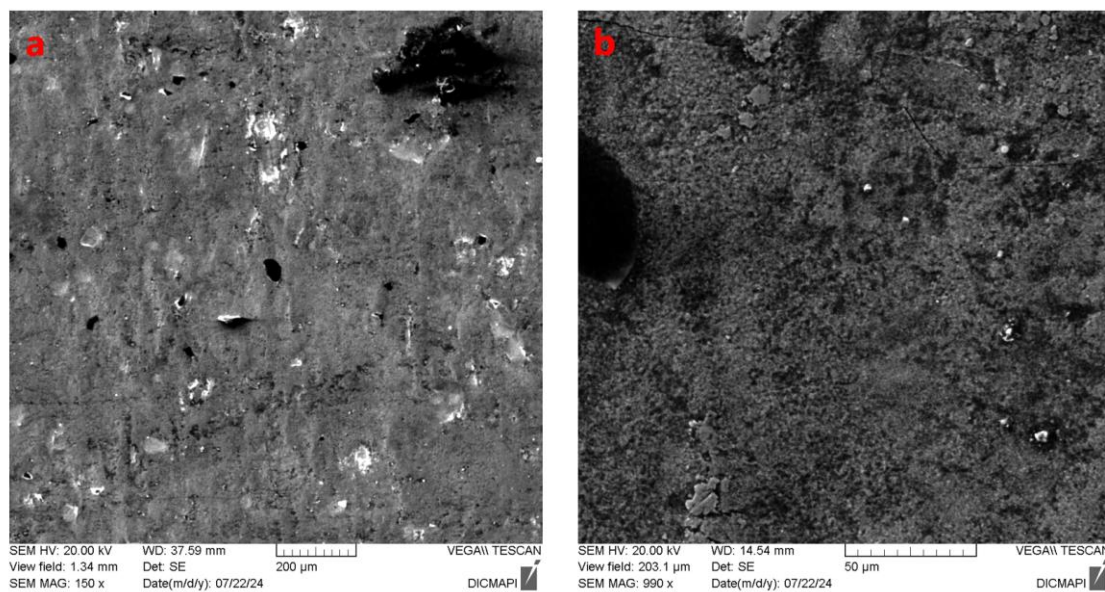


Figura 7 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) campione non trattato. a) Image 100x b) Image 1000x

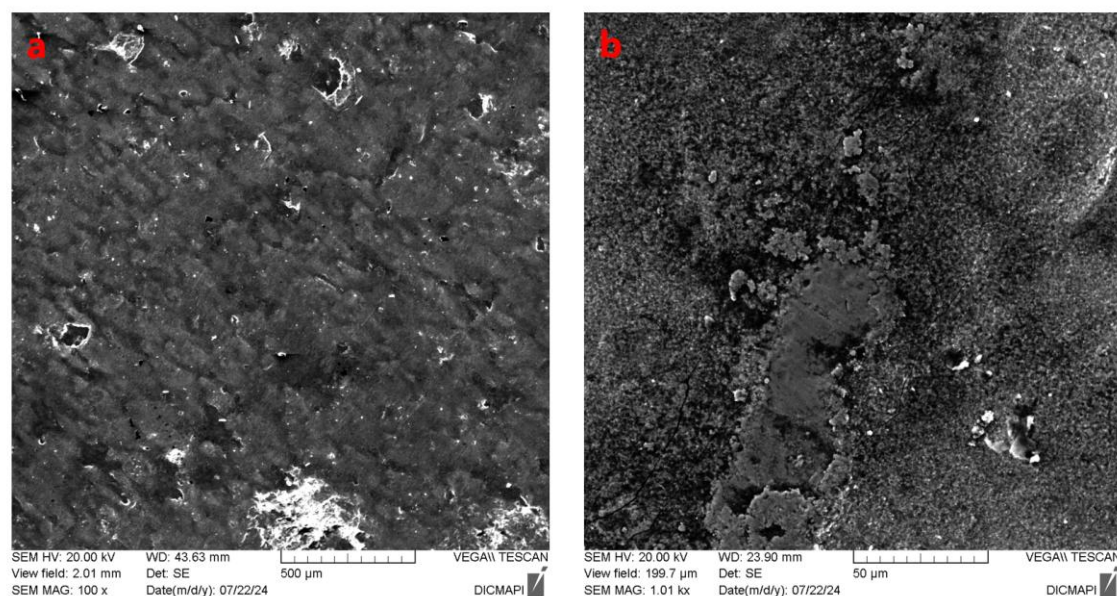


Figura 8 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 5% H_2 -95% CH_4 . a) Image 100x b) Image 1000x

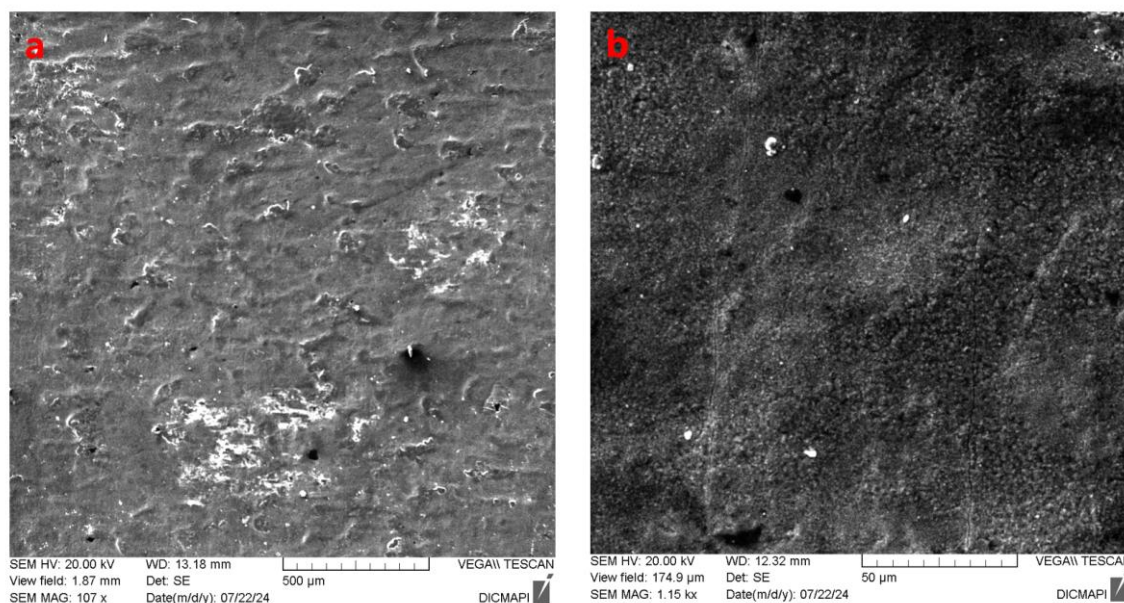


Figura 9 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 10% H_2 -90% CH_4 . a) Image 100x b) Image 1000x

7.4.3 Spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX)

L'analisi EDX sui campioni prima e dopo il trattamento in atmosfere di CH_4/H_2 non evidenzia differenze nella composizione elementare superficiale. La presenza di ossigeno, rilevata in tutti i campioni, potrebbe essere attribuita a ossidi pre-esistenti sulla superficie dell'acciaio o a una leggera ricontaminazione dovuta all'esposizione all'aria dopo il trattamento. Sebbene il campione trattato in 5% H_2 -95% CH_4 mostri un contenuto di ossigeno leggermente più alto rispetto agli altri, questa variazione può essere attribuita ad una possibile ossidazione superficiale e non indica necessariamente una trasformazione strutturale. Il Fe rimane l'elemento dominante in tutti i campioni (

), e la distribuzione degli elementi suggerisce che il trattamento non ha introdotto nuove fasi o modificato in modo evidente la natura delle inclusioni presenti. Il rapporto molare O/Fe= 1.3 è compatibile con quello del composto Fe_3O_4 che si forma comunemente per effetto di processi ossidativi su acciai di Grado L360N come quello impiegato nei test [11]. Tale ossido è certamente presente sulla superficie e potrebbe interessare uno spessore di circa $1\text{ }\mu\text{m}$ pari a quello di penetrazione media dei raggi X valutato in base alla composizione del campione.

Tabella 7 – Composizione superficiale dei campioni (analisi EDX)

	Elements	Weight %	Atomic %
TQ	O	27.38 ± 0.98	56.83
	Fe	72.62 ± 0.98	43.17
	Totals	100	100
5% H₂ - 95% CH₄	O	33.95 ± 1.06	64.21
	Fe	66.05 ± 1.06	35.79
	Totals	100	100
10% H₂ - 90% CH₄	O	27.75 ± 1.11	57.27
	Fe	72.25 ± 1.11	42.73
	Totals	100	100

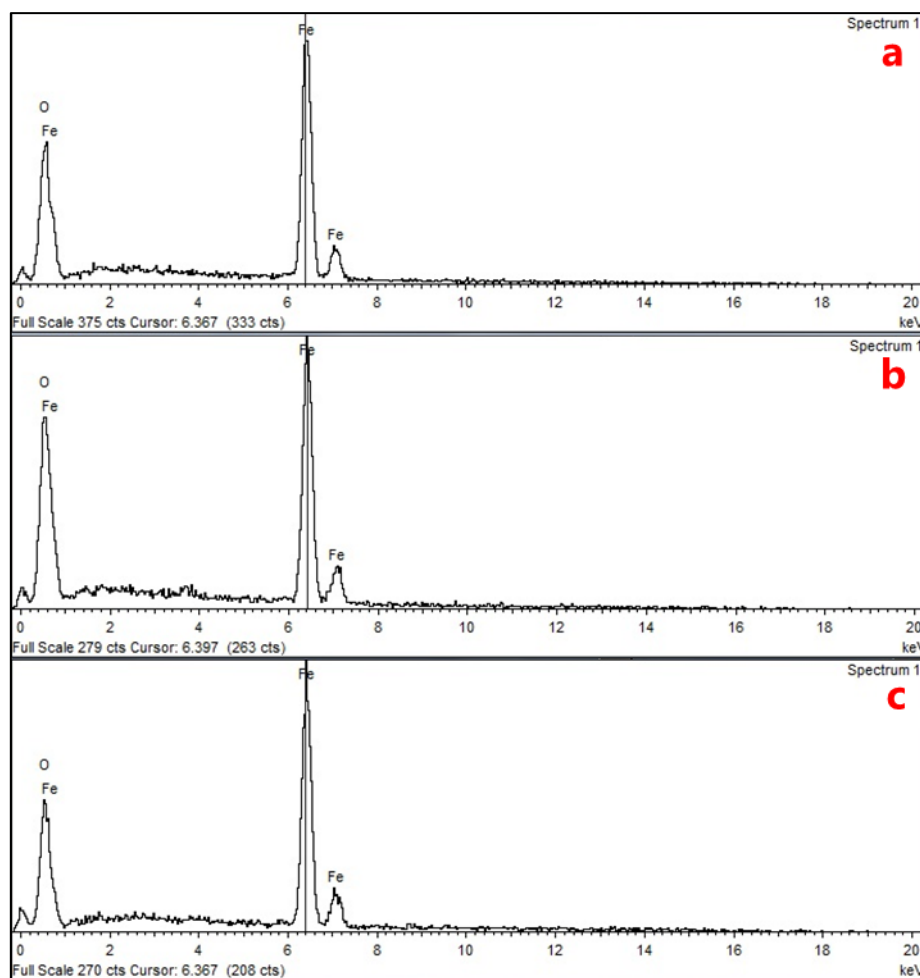


Figura 10 – Spettro EDX a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H₂-95% CH₄ c) Campione esposto a 10% H₂-90% CH₄

Le analisi di diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDX), hanno mostrato che l'esposizione alle miscele CH₄/H₂, sia al 5% che al 10% di H₂, non altera significativamente la struttura cristallina, la morfologia superficiale o la composizione chimica superficiale degli acciai analizzati.

Tuttavia, le tecniche impiegate forniscono informazioni sulla superficie dei campioni. Pertanto, non è possibile escludere che fenomeni di diffusione dell'idrogeno o modifiche strutturali più profonde siano avvenuti nel bulk del materiale, senza essere rilevati dalle analisi effettuate.

La mancanza di modifiche osservate nei campioni potrebbe essere attribuita a differenti fattori. Innanzitutto, la concentrazione di idrogeno utilizzata (5% e 10%) potrebbe essere bassa per innescare effetti macroscopici. Infatti, è noto che la presenza di idrogeno rende le miscele gas naturale/idrogeno estremamente più reattive e pericolose. Tuttavia, è stato dimostrato che il comportamento in termini di reattività della miscela CH₄/H₂ è approssimabile a quello del CH₄ puro fino ad una concentrazione di idrogeno pari a circa il 25%. A concentrazioni maggiori, il comportamento reattivo tende rapidamente a quello dell'idrogeno puro [12].

Un altro parametro il tempo di contatto: la diffusione di H₂ nei metalli è un processo lento, modifiche della microstruttura interna o infragilimento possono manifestarsi dopo periodi dell'ordine di anni. Inoltre, la presenza di idrogeno penetrato nel reticolo cristallino non è facilmente individuabile con le tecniche XRD, SEM o EDX, ma richiede analisi di bulk

approfondite. Inoltre, sarebbe opportuno condurre test di caratterizzazione meccanica, come prove di trazione o di fatica per valutare infragilimento e/o la riduzione della resistenza.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nell'ambito delle attività della LA2.33 non erano previste consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

Nell'ambito della LA2.33 non sono stati ancora pubblicati risultati, è in preparazione un paper.

10 Eventi di disseminazione

Nell'ambito della LA2.33 non ci sono stati eventi di disseminazione.r