

Ricerca di Sistema elettrico



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)

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

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

Indice

1	Abstract	5
2	Introduzione	6
3	Materiali e metodi	7
3.1	Materiali selezionati	7
3.2	Set-up sperimentale	8
3.3	Analisi di caratterizzazione effettuate	9
4	Risultati	10
4.1	Classificazione dei materiali	10
4.2	Individuazione dei materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale	10
4.2.1	Tubo gas commerciale (utilizzo pressioni $0,04 < \text{MPa} \leq 0,5$ bar) saldato, con estremità filettate, zincato	11
4.2.2	Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni $\text{MPC} \leq 12$ bar) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE	12
4.2.2.1	Rivestimento esterno di polietilene applicato per estrusione	12
4.2.3	Tubo PSL 1 Grado L210 (utilizzo pressioni $\text{MPC} \leq 12$ bar) con estremità lisce, grezzo	13
4.2.4	Tubo PSL 2 Grado L360N (utilizzo pressioni $12 < \text{AP} \leq 75$ bar) con estremità lisce e rivestimento esterno di PE	13
4.2.4.1	Tubo PSL 2 Grado L245N (utilizzo pressioni $12 < \text{AP} \leq 24$ bar)	13
4.3	Confronto materiale trattato e non trattato	14
4.3.1	Diffrazione dei raggi X (XRD)	14
4.3.2	Microscopia Ottica e a scansione elettronica (SEM)	16
4.3.3	Spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX)	17
5	Conclusioni e lavori futuri	19

Indice delle figure

Figura 1 - 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	8
Figura 2 - Apparato sperimentale a) Reattore cilindrico resistente all'idrogeno b) Impianto di alimentazione di gas infiammabili ad alta pressione e gas per inertizzazione.....	9
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)	14
Figura 4 - Spettro XRD campione non trattato	15
Figura 5 - Spettro XRD campione esposto a miscela 5%H ₂ -95%CH ₄	15
Figura 6 - Spettro XRD campione esposto a miscela 10%H ₂ -90%CH ₄	16
Figura 7 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) campione non trattato. a) Image 100x b) Image 1000x	16
Figura 8 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 5%H ₂ -95%CH ₄ . a) Image 100x b) Image 1000x	17
Figura 9 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 10%H ₂ -90%CH ₄ . a) Image 100x b) Image 1000x	17
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	18

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L360N	7
Tabella 2 -Campi di pressione nei quali sono eserciti i tubi di acciaio, oggetto della S.T.V.F.C.	11
Tabella 3 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio S195T	11
Tabella 4 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L210.....	12
Tabella 5 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L360N.....	13
Tabella 6 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L245N.....	13
Tabella 7 - Dimensione media dei cristalli	15
Tabella 8 - Composizione superficiale dei campioni tramite EDX	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≤0,5)[bar]

M.P.B - Campo di pressione operativa media nel range B (0,5<P≤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] Mahant B, Linga P, Kumar R. Hydrogen Economy and Role of Hythane as a Bridging Solution: A Perspective Review. *Energy and Fuels* 2021;35:15424–54. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02404>.
- [2] Zhang C, Shao Y, Shen W, Li H, Nan Z, Dong M, et al. Key Technologies of Pure Hydrogen and Hydrogen-Mixed Natural Gas Pipeline Transportation. *ACS Omega* 2023;8:19212–22. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01131>.
- [3] 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>.
- [4] 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>.
- [5] 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>.
- [6] DM 16/04/2008 Regola Tecnica per la Distribuzione gas. n.d.
- [7] 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.
- [8] UNI EN 10208:2009 “Tubi di acciaio per condotte di fluidi combustibili” 2009. <https://store.uni.com/uni-en-10208-1-2009>.
- [9] UNI EN 10255 n.d. <https://store.uni.com/uni-en-10255-2007>.
- [10] 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>.
- [11] 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 Abstract

L'idrogeno sta emergendo come una fonte energetica strategica nel contesto della transizione verso un sistema energetico sostenibile. La possibilità di utilizzare la rete di distribuzione del gas naturale per il trasporto di miscele di metano e idrogeno offre una soluzione vantaggiosa in termini di costi ed efficienza, riducendo la necessità di nuove infrastrutture. Tuttavia, la riconversione della rete presenta sfide tecniche e normative, principalmente legate alla compatibilità dei materiali esistenti e alla determinazione delle concentrazioni di idrogeno sicure. Questo studio si concentra sull'analisi delle proprietà chimiche e fisiche dei materiali delle reti di distribuzione, esponendoli a miscele di metano e idrogeno con concentrazioni del 5% e 10% di idrogeno utilizzando tecniche di analisi quali: diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDX). L'analisi suggerisce una buona resistenza degli acciai alle condizioni testate, ma sono necessari ulteriori studi per valutare gli effetti a lungo termine dell'esposizione a miscele di idrogeno e metano.

2 Introduzione

Con l'aggravarsi degli effetti del cambiamento climatico, la comunità globale sta subendo cambiamenti significativi nel modo in cui produce energia e garantisce la sicurezza delle infrastrutture. In questo contesto, l'idrogeno emerge come una promettente fonte energetica in grado di armonizzare la produzione di energia e la protezione del clima [1]. Oggi, la rete nazionale di distribuzione del gas naturale svolge un ruolo strategico di fondamentale importanza, con una lunghezza di circa 260.000 km e una capillarità che raggiunge oltre 21 milioni di utenti. Le caratteristiche di questa infrastruttura rendono interessante l'idea di utilizzarla anche per il trasporto di idrogeno o miscele di metano e idrogeno. Infatti, su distanze simili a quelle dell'Europa, il trasporto di idrogeno compresso via tubo risulta più vantaggioso rispetto alle tecnologie di stoccaggio chimico, grazie a costi inferiori e maggiore efficienza. Inoltre, la riconversione della rete di distribuzione del gas naturale all'uso dell'idrogeno permetterebbe di ridurre ulteriormente i costi, rendendo questa modalità di distribuzione ancora più competitiva. Per questo motivo, numerosi progetti europei sono in corso per verificare le condizioni tecniche necessarie a utilizzare le reti di trasmissione e distribuzione del gas naturale per il trasporto di miscele di idrogeno. Tuttavia, la realizzazione di tale obiettivo è ostacolata da problematiche di natura tecnico-scientifica e normativa. La riconversione della rete di distribuzione del gas naturale al trasporto di idrogeno richiede un'analisi approfondita che consideri diversi fattori che influenzano la sua fattibilità e la sicurezza. In particolare, determinare il rapporto ottimale tra idrogeno e metano è particolarmente complesso, in quanto dipende da variabili come i materiali dei tubi, le condizioni idrauliche, l'impatto ambientale e le apparecchiature dei punti terminali di utilizzo. Diversi progetti europei si sono concentrati su queste problematiche[2,3], ma nonostante il notevole impegno di risorse, le grandi differenze nelle condizioni operative e la varietà dei materiali impiegati nei tubi hanno portato a risultati difficilmente generalizzabili, spesso contraddittori, e a conclusioni poco definitive. Questo ha impedito la definizione di protocolli standardizzati, limitando l'uso delle miscele idrogeno/metano a scopi di ricerca.

Attualmente, l'assenza di normative condivise a livello europeo rappresenta un ostacolo significativo, poiché non esistono regolamenti uniformi che stabiliscano le concentrazioni di idrogeno sicure nelle reti di distribuzione del gas naturale. In Italia, il quadro normativo non prevede ancora il trasporto di idrogeno attraverso la rete del gas; infatti, la Direttiva Gas (direttiva 2009/73/CE) consente l'immissione in rete di idrogeno, ma solo se miscelato con gas naturale, senza specificare le quantità consentite di idrogeno. Inoltre, la mancanza di dati sperimentali dettagliati rende difficile stabilire linee guida adeguate. Pertanto, è necessaria una valutazione approfondita delle proprietà di reattività delle miscele idrogeno/gas naturale per la sicurezza e la compatibilità dei materiali delle tubazioni esistenti, tenendo conto del contenuto di idrogeno.

L'obiettivo finale di questo studio è individuare e classificare i materiali delle reti di distribuzione sul territorio nazionale, valutando l'effetto del contenuto di idrogeno sulle proprietà chimiche e meccaniche dei materiali, in condizioni di alta pressione.

3 Materiali e metodi

3.1 Materiale selezionato

La selezione del materiale si è basata sull'attuale norma UNI EN ISO 3183 "Tubi di acciaio per i sistemi di trasporto per mezzo di condotte" [4]. In accordo con quest'ultima si sono scelte le condizioni sperimentali e quindi il materiale selezionato per questa attività è risultato essere il Tubo PSL 2 Grado L360N con estremità lisce e rivestimento esterno di PE. Quest'ultimo deve presentare le seguenti caratteristiche metallurgiche:

- 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 $R_{t0,5 \text{ min.}} = 360 \text{ N/mm}^2$

Le altre caratteristiche metallurgiche e la composizione chimica sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L360N

Grado acciaio	Caratteristiche meccaniche			Composizione chimica %							
				(Analisi di colata)							
	Carico rottura unitario	Carico unitario di snervamento	Allungamento	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

Per le attività condotte si è scelto tuttavia di testare l'acciaio senza rivestimento polimerico al fine di effettuare una valutazione il più conservativa possibile. Testando il materiale senza il rivestimento, è possibile ottenere una valutazione delle sue prestazioni in condizioni più severe, simulando il contatto diretto del materiale con le atmosfere di metano/idrogeno, senza alcuna protezione aggiuntiva che possa influire sui risultati. 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. Dal materiale di partenza sono stati ricavati i campioni necessari per i test, che presentano dimensioni di 20x20x3 mm. In Figura 1 si riportano vista frontale e laterale dei campioni.

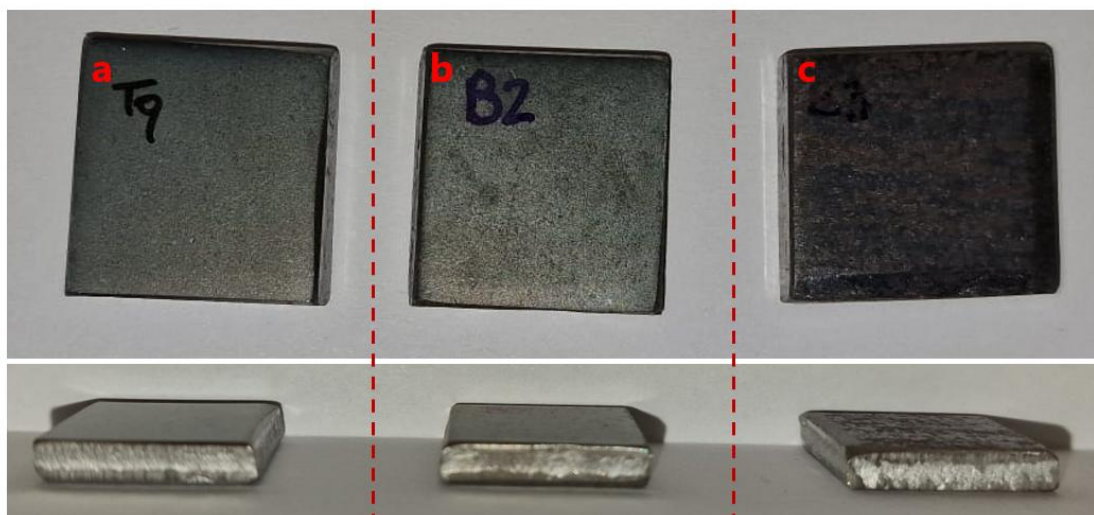


Figura 1 - Vista frontale e laterale dei campioni. a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H_2 -95% CH_4 c) Campione esposto a 10% H_2 -90% CH_4

3.2 Set-up sperimentale

Per valutare l'impatto dell'idrogeno sulle tubazioni della rete esistente, questa attività prevede l'esecuzione di test sperimentali condotti a 40 bar, una pressione scelta per simulare le condizioni operative medio-alte tipiche della rete di distribuzione attuale, tenendo conto che le cinetiche di diffusione aumentano all'aumentare della pressione. test di contatto tra il materiale e le miscele di metano/idrogeno sono stati effettuati 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
- P_{max} : 300 bar @ T_{max} : 350 °C

Il reattore è collegato a 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 due settimane a temperatura ambiente e a una pressione di 40 bar in un'atmosfera CH_4/H_2 , con concentrazioni di idrogeno rispettivamente al 5% e al 10%. Questi valori sono rappresentativi delle concentrazioni previste per una futura integrazione dell'idrogeno nel sistema di gas naturale, in linea con le sperimentazioni condotte in altri progetti europei e da SNAM Rete Gas [3]. Per semplificare, il contenuto di gas naturale nella miscela è stato considerato costituito esclusivamente da metano, essendo questo l'elemento maggiormente presente, come specificato nel DM 18/05/2018 (Regola Tecnica sulla Qualità del Gas)s [5].

In Figura 2, viene mostrata un'immagine del reattore utilizzato per le sperimentazioni.

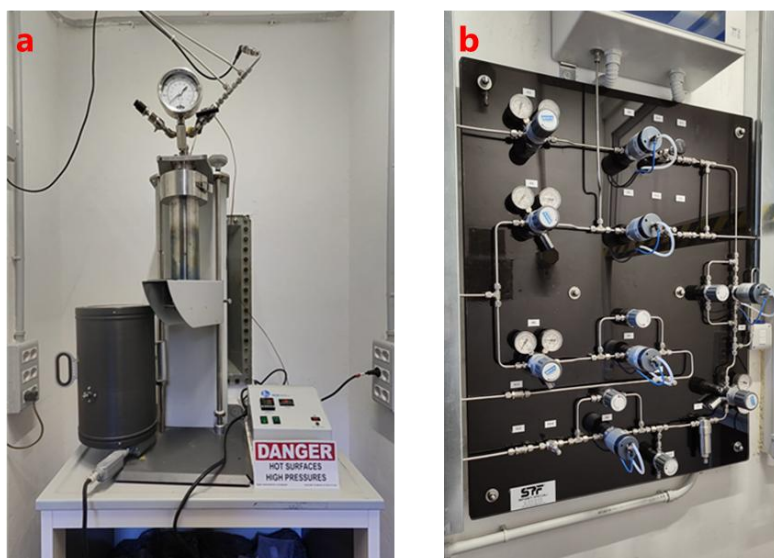


Figura 2 - Apparato sperimentale a) Reattore cilindrico resistente all'idrogeno b) Impianto di alimentazione di gas infiammabili ad alta pressione e gas per inertizzazione

3.3 Analisi di caratterizzazione effettuate

Per confrontare il materiale non esposto con quello esposto alle miscele di CH_4/H_2 , sono state impiegate diverse tecniche di analisi avanzate, al fine di valutare le modifiche strutturali, chimiche e morfologiche indotte dal contatto con le miscele gassose. Le tecniche utilizzate includono:

- **Diffrazione dei raggi X (XRD):** Questa tecnica è stata impiegata per studiare la natura delle fasi cristalline presenti nei campioni prima e dopo il contatto con le miscele gassose. L'analisi XRD consente di determinare la struttura cristallina, la fase prevalente e la dimensione media dei cristalli. Gli esperimenti di XRD sono stati eseguiti utilizzando un diffrattometro Malvern PANalytical.
- **Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM):** Questa tecnica è stata utilizzata per esaminare in dettaglio la microstruttura dei campioni. La SEM ha consentito di osservare la morfologia superficiale e la distribuzione dei grani cristallini, identificando eventuali modifiche indotte dal contatto con le miscele gassose, come la formazione di crepe, microfratture o alterazioni nella dimensione dei grani. L'analisi è stata condotta con un Tescan Vega II XMU.
- **Spettroscopia a dispersione di elettroni (EDX):** Integrata con la SEM, la spettroscopia EDX è stata impiegata per analizzare la composizione elementare dei campioni e la distribuzione degli elementi sulla loro superficie. Questa tecnica ha permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla presenza di eventuali inclusioni, impurezze o alterazioni chimiche derivanti dall'esposizione alle miscele gassose. Inoltre, è stata utilizzata per monitorare eventuali cambiamenti nel rapporto tra gli elementi chimici presenti, identificando possibili reazioni chimiche tra il materiale e i gas. La spettroscopia EDX è stata realizzata con il sistema Oxford Energy 200.

4 Risultati

4.1 Classificazione dei materiali

In seguito ai DM 16/04/2008 Regola Tecnica per la Distribuzione gas [6], DM 17/04/2008 Regola Tecnica per il Trasporto gas [7] 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 metano. I dati tecnici relativi ad altri distributori non sono risultati accessibili al pubblico ed esaustivi, motivo per il quale si è scelto come riferimento i dati relativi alla rete ITALGAS.

Questa specifica fa riferimento oltre che ai DM 16/04/2008 e DM 17/04/2008 alla UNI EN 10208:2009 "Tubi di acciaio per condotte di fluidi combustibili" [8], 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" [4], 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, la norma 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 un lavoro importante di test sperimentali per valutare la compatibilità tra le condotte e le miscele metano/idrogeno.

4.2 Individuazione dei 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 [9] e UNI EN ISO 3183. La presente 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 2 –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. $24 < P \leq 75$
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

4.2.1 Tubo gas commerciale (utilizzo pressioni $0,04 < \text{MPa} \leq 0,5 \text{ bar}$) 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 metallurgiche devono essere le seguenti:

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

Tabella 3 – 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

4.2.2 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 le seguenti:

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 4 - Composizione chimica e caratteristiche meccaniche acciaio L210

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]	$R_{t0,5 \min}$ [Mpa]	$A_f \min$ [%]	MAX	MAX	MAX	MAX
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 6,4mm (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.

4.2.2.1 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;
3. 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.

4.2.3 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 4.2.2

4.2.4 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 $R_{t0,5 \text{ min.}} = 360 \text{ N/mm}^2$

Tabella 5 - 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
	Rm [Mpa]	$R_{t0,5 \text{ min}}$ [Mpa]	$A_f \text{ min}$ [%]	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 $A_f \text{ min}$ [%] viene valutato tramite l'equazione [1].

4.2.4.1 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 $R_{t0,5 \text{ min.}} = 245 \text{ N/mm}^2$;

Tabella 6 - 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].

4.3 Confronto materiale trattato e non trattato

4.3.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

Di seguito sono riportati gli spettri XRD relativi al campione non trattato (Figura 4), al campione trattato con esposizione a miscela 5% H₂-95% CH₄ (Figura 5) ed al campione trattato con esposizione a miscela 10% H₂-90% CH₄ (Figura 6). Sono inoltre presenti un confronto tra gli spettri (Figura 3) ed una tabella riportante la dimensione media dei cristalli (Tabella 7). 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 evidente che l'esposizione alle miscele di metano e idrogeno, con differenti percentuali di idrogeno, non ha prodotto alcuna alterazione significativa della struttura. In particolare, l'assenza di bande caratteristiche di fasi amorfe ne fa escludere la loro formazione per effetto del trattamento. Inoltre, la dimensione media dei cristalli, valutata attraverso la formula di Sherrer (Tabella 7) non subisce alcuna variazione. Infine, l'invarianza della posizione e della forma del picco di diffrazione suggerisce che il trattamento con l'idrogeno non abbia indotto significativi stress nella struttura cristallina dei campioni.

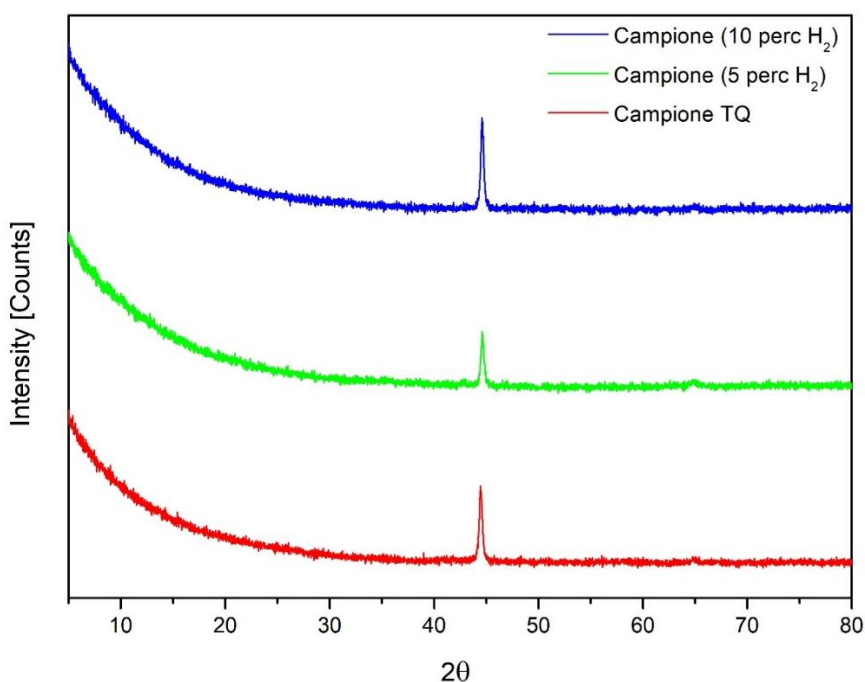


Figura 3 - Spettro XRD campione non trattato (rosso), campione esposto a miscela 5% H₂-95% CH₄ (verde) e campione esposto a miscela 10% H₂-90% CH₄ (blu)

Tabella 7 - 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

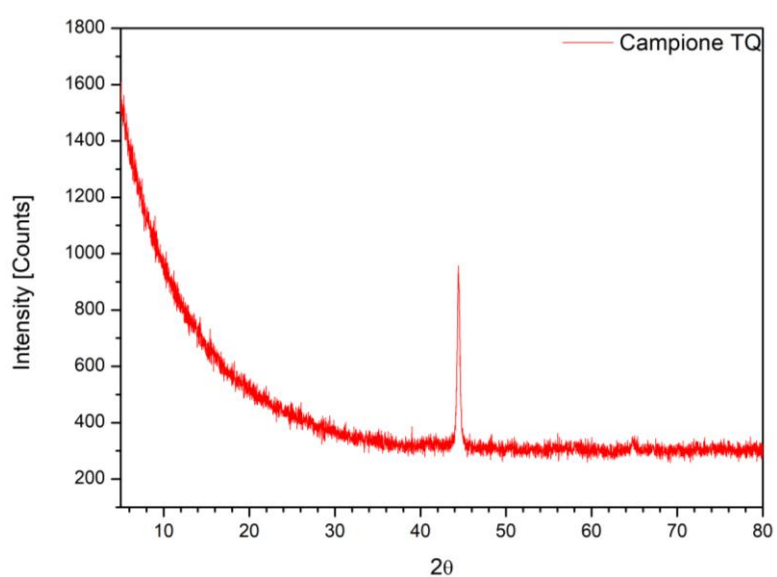


Figura 4 - Spettro XRD campione non trattato

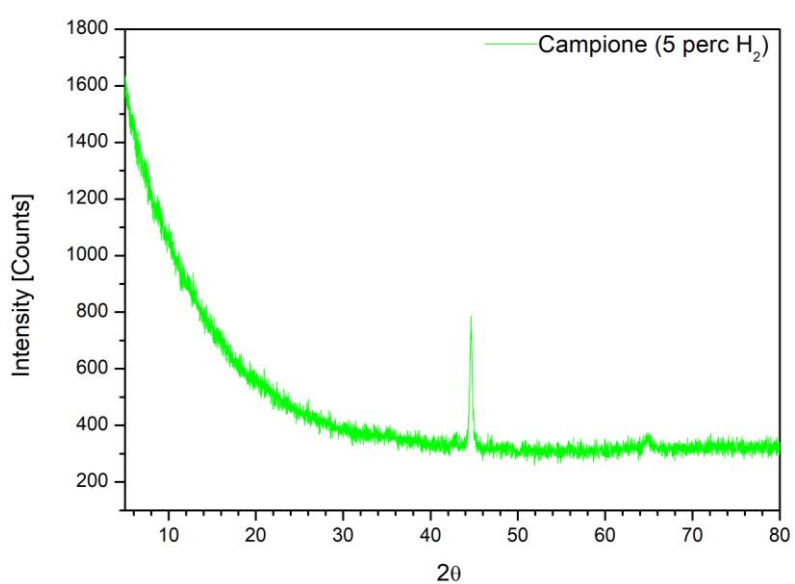


Figura 5 - Spettro XRD campione esposto a miscela 5% H₂-95% CH₄

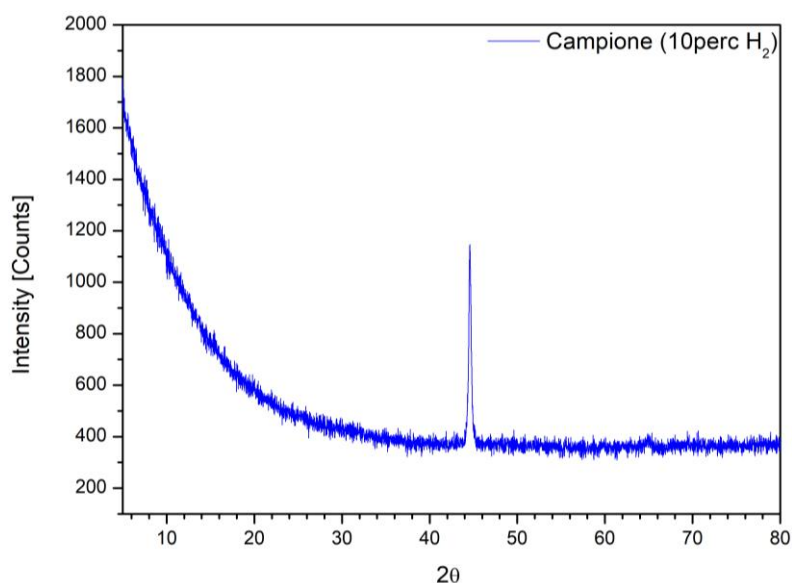


Figura 6 - Spettro XRD campione esposto a miscela 10% H_2 -90% CH_4

4.3.2 Microscopia Ottica e a scansione elettronica (SEM)

Le immagini SEM con risoluzione 100x (a) e 1000x (b) relative al campione non trattato (Figura 7) al campione trattato con esposizione a miscela 5% H_2 -95% CH_4 (Figura 8) ed al campione trattato con esposizione a miscela 10% H_2 -90% CH_4 (Figura 9) sono riportate di seguito. L'analisi non evidenzia alterazioni significative della morfologia superficiale tra i campioni: non si osservano segni evidenti 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 marcato dell'esposizione.

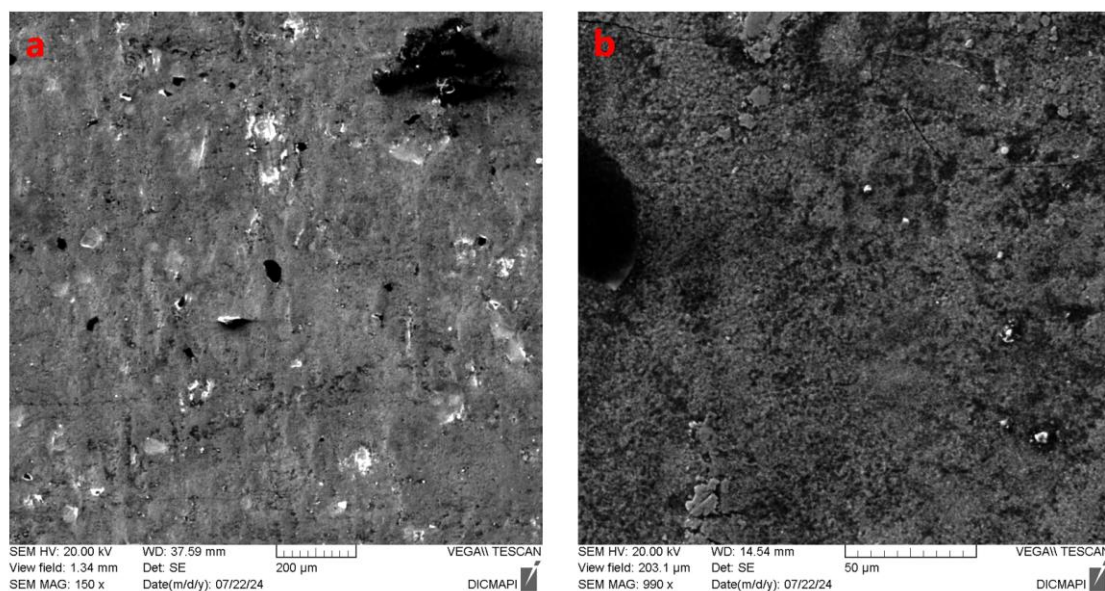


Figura 7 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) campione non trattato. a) Image 100x b) Image 1000x

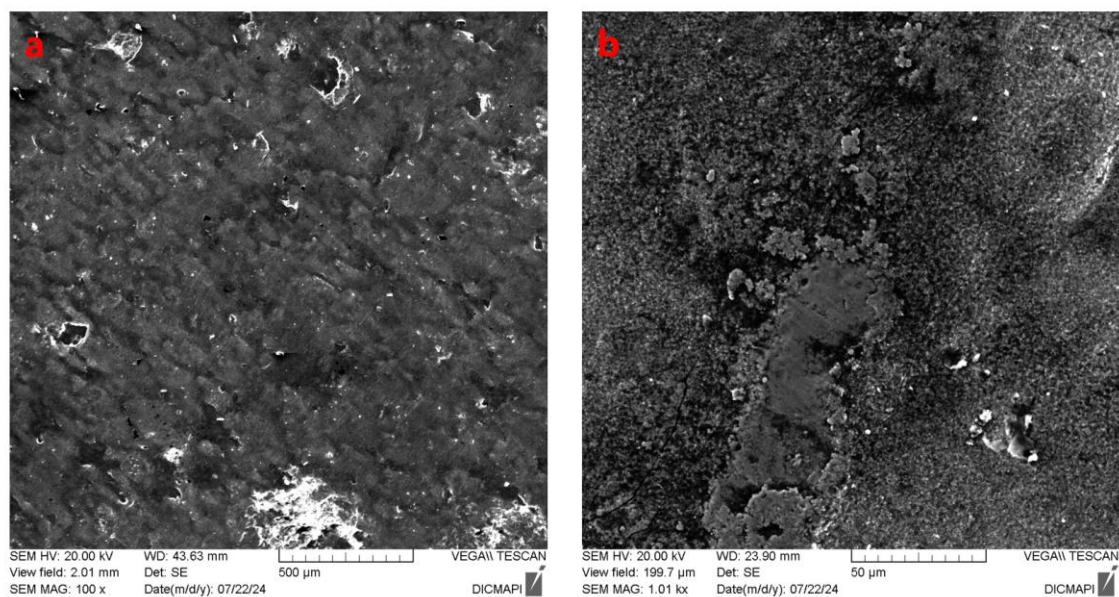


Figura 8 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 5% H_2 -95% CH_4 . a) Image 100x b) Image 1000x

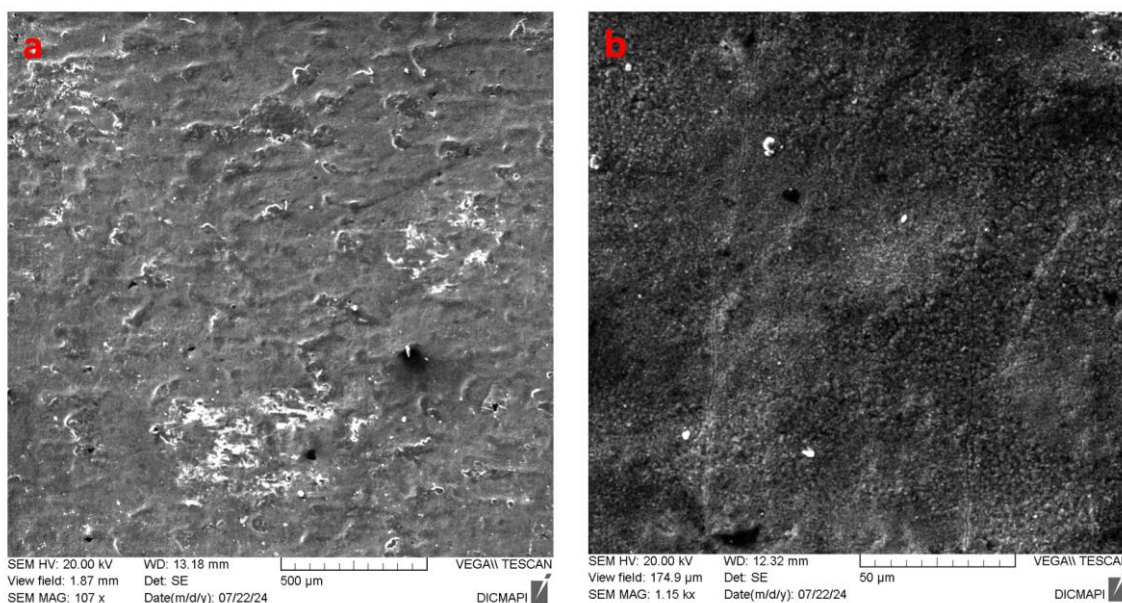


Figura 9 - Microscopia Ottica a scansione elettronica (SEM) esposto a miscela 10% H_2 -90% CH_4 . a) Image 100x b) Image 1000x

4.3.3 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 sostanziali differenze nella composizione elementare superficiale. La presenza di ossigeno, rilevata in tutti i campioni, potrebbe essere attribuita a ossidi preesistenti 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 significativa. Il ferro rimane l'elemento dominante in tutti i campioni (Tabella 8), e la distribuzione degli elementi suggerisce che il trattamento non ha introdotto nuove fasi o modificato in modo evidente la natura delle inclusioni presenti. In particolare, 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 [10]. Tale ossido è certamente presente sulla superficie e potrebbe interessare uno spessore di circa 1 micron pari a quello di penetrazione media dei raggi X valutato in base alla composizione del campione.

Tabella 8 – Composizione superficiale dei campioni tramite 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

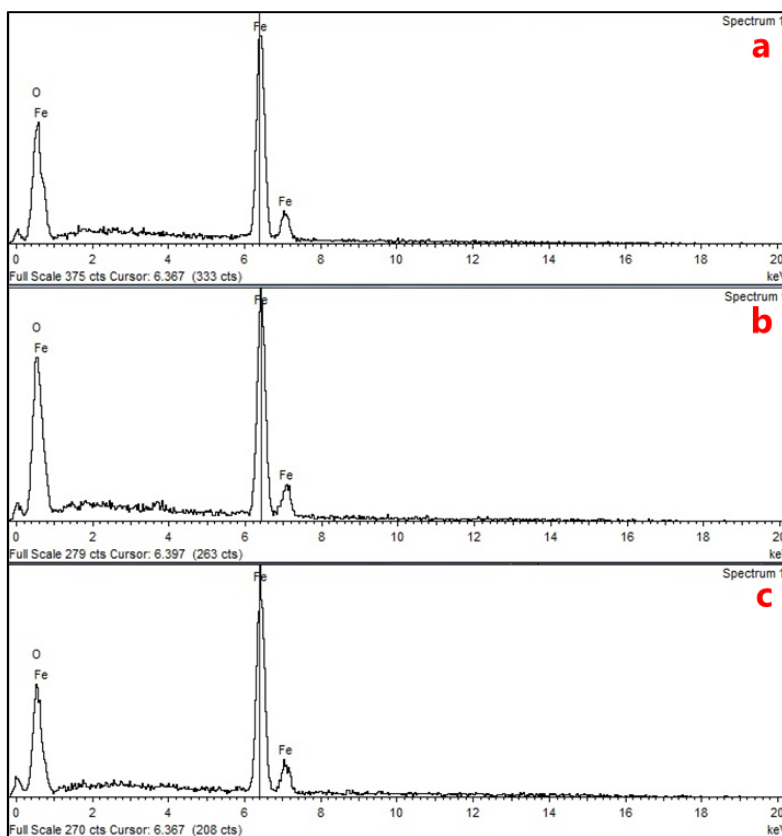


Figura 10 – Spettro EDX a) Campione non trattato b) Campione esposto a 5% H₂-95% CH₄ c) Campione esposto a 10% H₂-90% CH₄

5 Conclusioni e lavori futuri

Nel complesso, l'analisi condotta mediante diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia a dispersione di energia (EDX), ha mostrato che l'esposizione alle miscele CH_4/H_2 , sia al 5% che al 10% di H_2 , non ha causato modifiche significative nella struttura cristallina, nella morfologia superficiale o nella composizione chimica superficiale degli acciai analizzati. Tuttavia, è importante interpretare questi risultati con cautela, considerando le potenziali limitazioni delle tecniche utilizzate e gli effetti a lungo termine dell'interazione tra idrogeno e metallo.

Le tecniche impiegate forniscono principalmente informazioni sulla superficie dei campioni, il che implica che non è possibile escludere fenomeni di diffusione dell'idrogeno o modifiche strutturali più profonde che potrebbero aver avuto luogo nel bulk del materiale, ma non essere rilevati dalle analisi condotte.

Inoltre, la mancanza di modifiche osservate nei campioni potrebbe essere attribuita invece a differenti fattori. Innanzitutto, la concentrazione di idrogeno utilizzata (5% e 10%) potrebbe essere ancora troppo bassa per innescare effetti macroscopici o alterazioni rilevabili con le tecniche impiegate. 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 metano/idrogeno è approssimabile a quello del metano 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 [11].

Un altro elemento fondamentale da considerare è il tempo di contatto; infatti, la diffusione dell'idrogeno nei metalli può essere un processo lento, e fenomeni come la modifica della microstruttura interna o l'infragilimento possono manifestarsi dopo periodi prolungati, che potrebbero essere anche dell'ordine di anni. Inoltre, le tecniche di analisi utilizzate, sebbene efficaci per individuare variazioni di fase cristallina, morfologia superficiale e composizione elementale, potrebbero non essere sufficienti per rilevare tutti gli effetti dell'interazione con l'idrogeno. Ad esempio, la presenza di idrogeno diffuso nel reticolo cristallino non sarebbe facilmente individuabile con XRD, SEM o EDX, ma richiederebbe analisi di bulk approfondite. Inoltre, eventuali alterazioni nelle proprietà meccaniche del materiale, come l'infragilimento o la riduzione della resistenza, non sarebbero visibili senza test specifici di caratterizzazione meccanica, come prove di trazione o di fatica.

In sintesi, sebbene i dati raccolti suggeriscano una buona resistenza degli acciai alle condizioni di esposizione studiate, sono necessari ulteriori studi per escludere eventuali effetti sottili o a lungo termine causati dalla presenza di idrogeno. A tal fine, esperimenti prolungati nel tempo con concentrazioni più elevate di idrogeno potrebbero rivelare una cinetica d'interazione superficiale tra idrogeno e metallo, che potrebbe portare a fenomeni di infragilimento o ad altre alterazioni strutturali non evidenti nel breve periodo.