



MOVET

Centro d'iniziativa per i MOtori, VEicoli e Tecnologie

Il ruolo dell'idrogeno nella transizione tecnologica ed ecologica dell'energia

17 dicembre 2021

Scelta e validazione dei materiali utilizzati nella filiera dell'idrogeno

PONTLAB

Arianna Scatena

Pontlab srl

a.scatena@pontlab.it



I NOSTRI LABORATORI

FILIERA DELL'IDROGENO

IDROLIZZATORI ALCALINI

INFRAGILIMENTO DA IDROGENO- tipologia e meccanismi

CASI STUDIO

OSSERVAZIONI GENERALI PER MATERIALI METALLICI

NORMATIVE & TESTING

I Nostri Laboratori

Analisi Materiali
Prove di invecchiamento e Durata
Stress Corrosion Cracking Test
Failure Analysis
Misure 3D e Prototipazione
Controlli non Distruttivi

Pontlab offre un'ampia gamma di servizi di prova e misura su materiali e prodotti, garantiti dall'esperienza maturata negli anni dal proprio personale tecnico.

Il servizio di Pontlab è caratterizzato da un approccio volto non solo alla semplice esecuzione della prova, ma a comprendere e risolvere le problematiche del Cliente.

La profonda conoscenza degli operatori del settore e le numerose partnership con centri di progettazione, ricerca e sviluppo, ci permettono di rispondere alle più svariate esigenze, in molti settori e ambiti.

Dove possibile ed opportune, i servizi di laboratorio sono svolti direttamente presso il Cliente.



Partner strategico per aziende di differenti settori

Pontlab supports the industry through a know-how acquired over time and through a cross-disciplinary skills in the various industrial sectors.



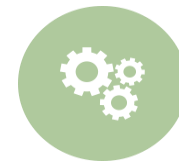
Automotive



Energy



Chemical Industry



Mechanical



Marine



Aereospace



Biomedical &
Pharmaceutical



Food



Construction



Design & Furniture



Fashion



Artistic & Cultural
Heritage

Filiera dell'Idrogeno – scelta dei materiali

Nei prossimi anni l'idrogeno svolgerà un ruolo chiave come vettore energetico nei futuri sistemi energetici del mondo, sostenuto da uno spostamento globale di regolatori, investitori e consumatori verso la decarbonizzazione.

In questo momento, la richiesta di caratterizzazione dei materiali in ambiente gassoso H₂ è in rapida crescita. Il problema principale che tutti i produttori di macchine e componenti che utilizzano l'idrogeno dovranno affrontare, sarà lo sviluppo e la validazione di materiali specifici.

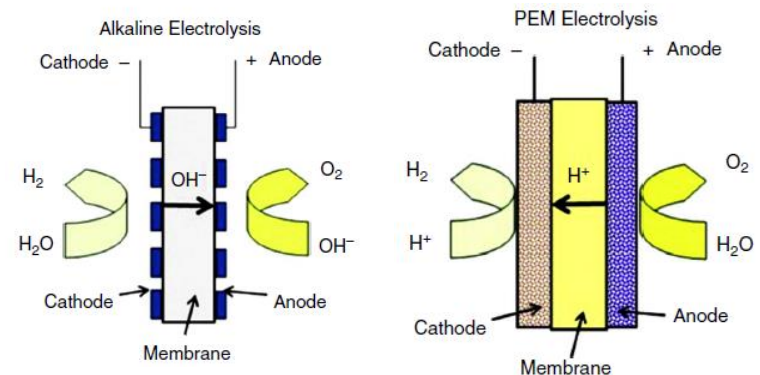
L'attuale stato dell'arte nei test sui materiali a contatto con l'idrogeno è limitato alle attività di ricerca svolte principalmente in ambito universitario e pochi prossimi laboratori nel mondo. Da un punto di vista strettamente tecnico, il problema più indagato è il cosiddetto [Hydrogen Embrittlement](#) (infragilimento da idrogeno HE) sui materiali metallici, che rappresenta una causa insidiosa di rottura del materiale.

Il secondo aspetto da approfondire riguarda la scelta dei materiali degli elettrolizzatori ad acqua per l'ottenimento di Idrogeno.

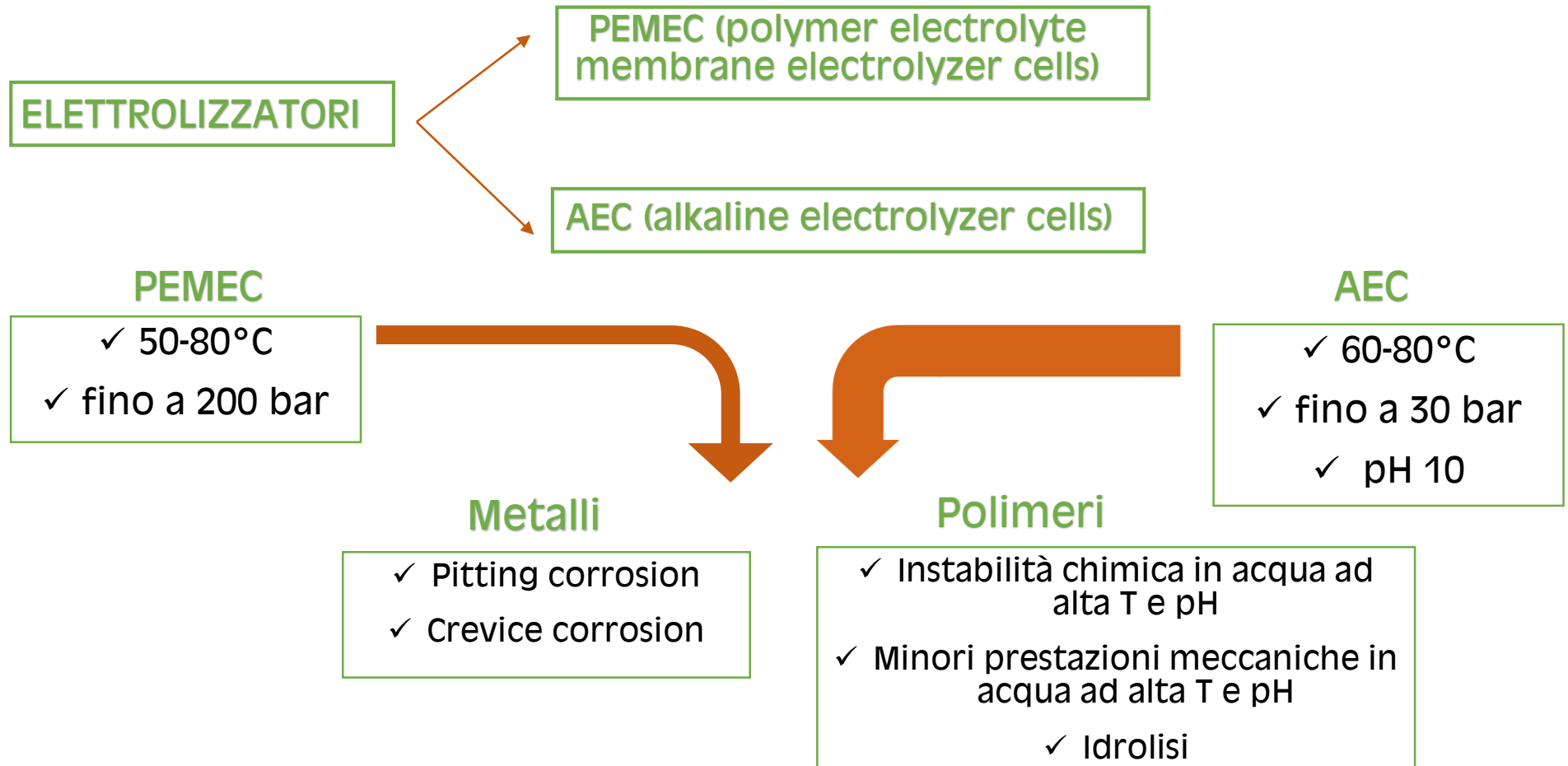
Le due principali tecnologie sono:

- celle elettrolitiche alcaline (AECs)
- celle a membrana a scambio protonico (PEMECs)

Materiali usualmente impiegati sono soggetti a fenomeni di corrosione.



Elettrolizzatori ad acqua - problemi sui materiali



Infragilimento da Idrogeno

L'Infragilimento da Idrogeno (HE) è un problema storico evidenziato per la prima volta alla fine del XIX secolo.

e.g.: nel 1875 W.H.Jonhson scrisse «some remarkable changes produced in iron by the action of hydrogen and acids»

W.H.Jonhson, Proc.Royal Soc. (London), 23 (1875), 168.

SETTORI

- ✓ Power
- ✓ Fuel
- ✓ Aerospace
- ✓ Automotive
- ✓ Chemical
- ✓ Gas processing

CASI COMUNI

- ✓ Componenti in acciaio alto resistenziale
- ✓ Componenti soggetti a rivestimenti protettivi come la zincatura
- ✓ Parti in contatto con acidi durante la produzione o in servizio
- ✓ Elementi di fissaggio con durezza di almeno 37HRC

Tipo di Infragilimento da Idrogeno

Internal Hydrogen Embrittlement (IHE)

Causato dall'idrogeno residuo derivante da processi di lavorazione e di produzione.

Ex. Processi galvanici, pickling acido...



INFRAGILIMENTO DA IDROGENO

External Hydrogen Embrittlement (EHE)

Acquisizione di Idrogeno da fonti esterne come gli ambienti ricchi di H₂

Casi Studio

Elementi di fissaggio alto resistenziali (resistenza meccanica tra 1000 e 2000 MPa)



Serbatoi di stoccaggio H₂ ad alta pressione

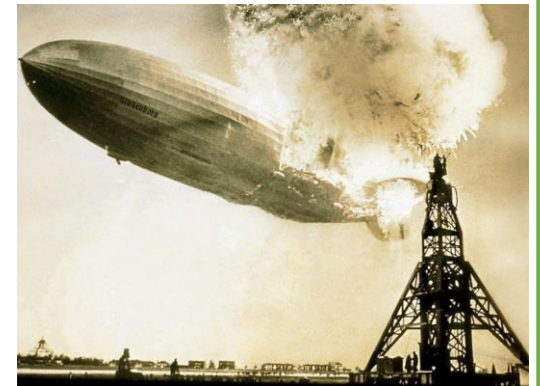
Utilizzo di serbatoio tipo III - recipiente a pressione costituito da un rivestimento metallico completamente avvolto con un composito di fibra di vetro o di carbonio per fornire la forza necessaria a contenere la pressione e prevenire fughe di gas.

2013- La campata Est dell'Oakland Bay Bridge crolla durante i test, 6 mesi prima dell'apertura a causa di HE delle viti di sicurezza della campata dopo solo 2 settimane di servizio.



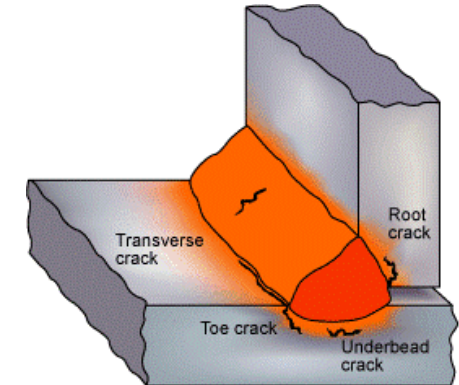
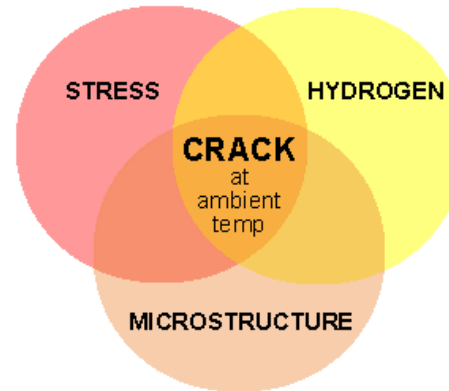
6 Maggio 1937-
Catastrofe di
Hindenburg

Il dirigibile Zeppelin caricato con 200,000 m³ di H₂ si incendia in meno di un minuto causando la morte di 35 dei 97 passeggeri.



Casi Studio

*HICC (Hydrogen induced Cold Cracking)
in saldature di acciaio bassoalegato*



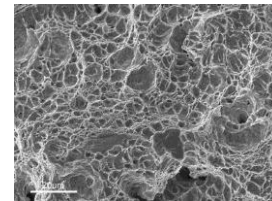
Componenti su aeroplani

*Bullone di un'unità di controllo del flap si frattura
nella parte filettata vicino alla spalla.*

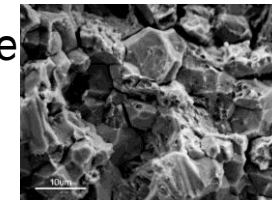
*Il bullone è realizzata in acciaio alto resistenziale con
rivestimento in cadmio.*

Dalla Root Cause si determina un sovraccarico statico, ma le due differenti morfologie di frattura ipotizzano un fenomeno di HE.

Al centro frattura morfologia duttile



Ai bordi frattura fragile intergranulare



HE causato dal processo di cadmiatura

Osservazioni Generali Per Materiali Metallici

Alluminio e leghe di Alluminio

Effetto trascurabile in ambiente con H₂ gas secco a @RT fino a 69MPa; problemi con l'esposizione ad umidità per la formazione di vuoti pieni di gas nei processi di fusione, di colata e di solidificazione.

Rame e leghe di Rame

Non suscettibile a meno che non contengano O₂ o Cu₂O. In tal caso, nella ricottura o nel riscaldamento in ambiente contenente H₂, H₂ atomico diffonde nel metallo e reagisce con Cu₂O o con O₂ convertendosi in pressione di vapore se la T > 375°C. Risultato formazione di fessurazioni o blistering che riducono la tenacità alla frattura e la duttilità.

Nichel e leghe di Nichel

Come elemento puro, è severamente infragilito da H₂, perciò molte leghe binarie, ricche in Ni sono fortemente suscettibili all'H₂.

Titanio e leghe di Titanio

Eccellente resistenza alla corrosione in ambiente acquoso per la formazione di un film passivante di TiO₂, ottima barriera per l'H₂ fino a quando non si instaurano condizioni di elevata densità di corrente di carica catodica. In quel caso il film si rompe permettendo all'H₂ di penetrare nel metallo.

Leghe di Ferro e Acciai

Austenitici non suscettibili; mentre i martensitici e i precipitation hardening sono estremamente soggetti ad infragilimento. A pressioni e temperature elevate, H atomico può diffondere nel metallo e reagire internamente con certi elementi o composti della lega (esempio la reazione tra H e carburi del ferro a formare CH₄ gassoso. Dato che CH₄ non può diffondere, forma cricche e blistering che riducono duttilità e resistenza).

Superleghe

Le superleghe convenzionali e quelle prodotte con la metallurgia delle polveri sono leggermente meno influenzate da ambienti con H₂ in alta pressione rispetto alle superleghe policristalline colate con composizioni simile.

Test e Tecniche di identificazione

- ASTM F1459-06(2017) «Standard Test Method for Determination of the Susceptibility of Metallic Materials to Gaseous Hydrogen Embrittlement»
- ASTM F519-2013 «Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments»
- ASTM B839-04(2014) «Residual Embrittlement in Metallic Coated, Externally Threaded Articles, Fasteners, and Rod-Inclined Wedge Method»
- ASTM F1624-12(2018) «Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique»
- ASTM G142-98(2016) «Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both»

Test Method – Disk pressure (rupture) test

ASTM F1459-06(2017) «Standard Test Method for Determination of the Susceptibility of Metallic Materials to Gaseous Hydrogen Embrittlement»

Obiettivo: valutazione quantitativa della suscettibilità di un materiale metallico al contatto con Idrogeno gassoso ad elevate pressioni

Campioni: sottili dischi con φ 58mm, spessore 0,75mm

Ambiente di prova: si testano nelle stesse condizioni di dimensioni e temperatura 6 campioni in ambiente inerte (He) e 9 campioni in idrogeno (H₂) con grado di pressurizzazione tra 0,1 e 1000 bar/min

Valutazione:

$$P_{He}/P_{H_2} = 1$$

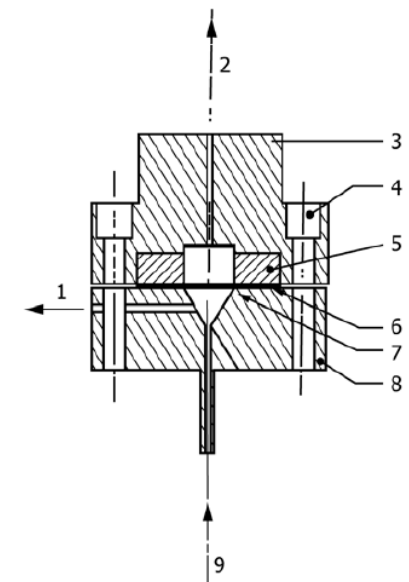
il materiale non è suscettibile ad H₂

$$P_{He}/P_{H_2} > 2$$

il materiale è suscettibile ad H₂

$$1 < P_{He}/P_{H_2} < 2$$

si può avere un infragilimento dopo lunghi periodi di esposizione



- | | |
|--|-----------------|
| 1. Port for evacuation and flow adjustment | 6. Disk |
| 2. Discharge port | 7. O-ring |
| 3. Upper flange | 8. Lower flange |
| 4. Bolt | 9. Gas inlet |
| 5. High strength steel ring | |

FIG. 1 Test Cell

Test Method – Constant Load Test

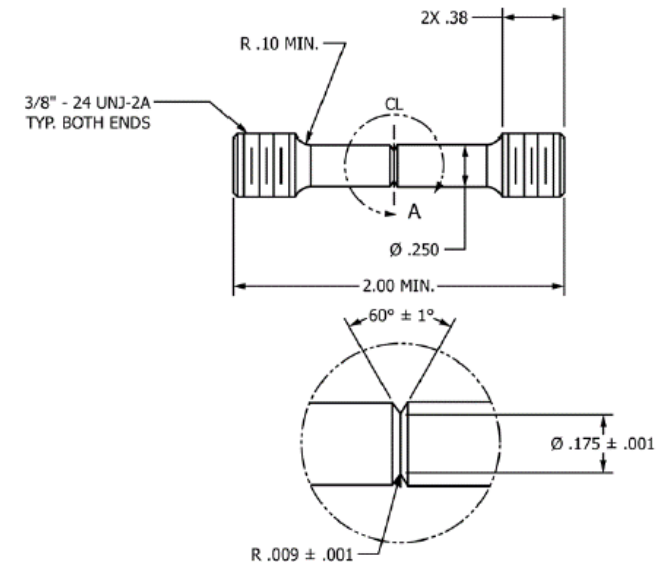
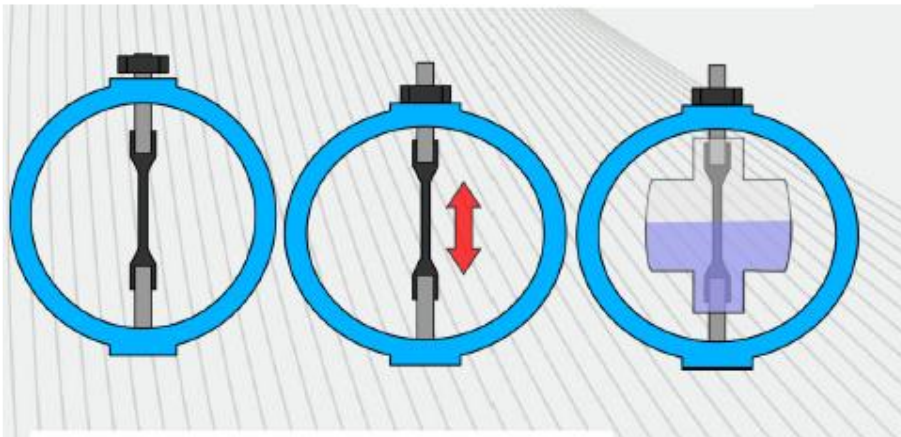
ASTM F519-2013 «Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments»

Obiettivo: definire un criterio di accettabilità per processi di coating e di plating che possono causare un infragilimento da H₂ negli acciai.

Campioni: provino di trazione cilindrico con intaglio

Ambiente di prova: carico al 75% dello stress di frattura

Valutazione: **PASS /FAILURE alle 200 ore di test**



Test Method – Inclined Wedge Test

ASTM B839-04(2014) «Residual Embrittlement in Metallic Coated, Externally Threaded Articles, Fasteners, and Rod-Inclined Wedge Method»

Obiettivo 1: determinare su base statistica l'accettazione o lo scarto di un lotto

Obiettivo 2: valutare l'efficacia delle singole fasi di lavorazione per componenti filettati (come aste o elementi di fissaggio) nella riduzione dell'H₂ mobile

Descrizione: l'oggetto viene inserito in un cuneo di angolo specificato e unito a un controdado sul lato opposto, dopo aver eseguito il trattamento termico per ridurre l'infragilimento da idrogeno.

Il dado viene carico al 75% del valore di UTS del prodotto.

Dopo un certo periodo di tempo, si misura nuovamente la tensione e si esegue un esame visivo delle parti ancora montate.

Valutazione: Valore della coppia > 10% Valore iniziale

FAILURE

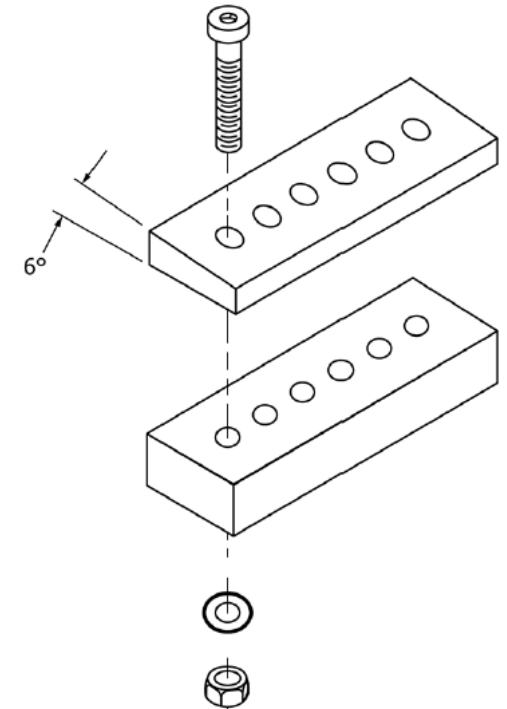


FIG. 1 Example of 6° Wedge and Parallel Filler Plate

Test Method – Four-point Bend Test

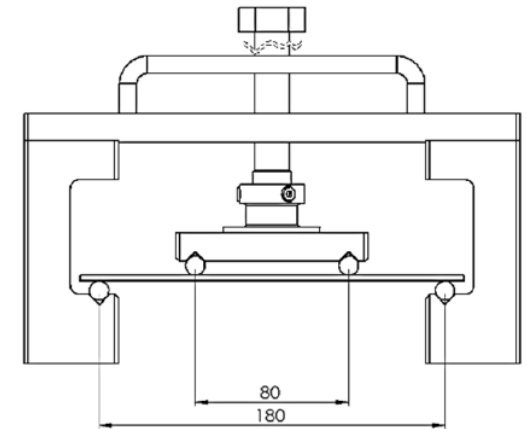
ASTM F1624-12(2018)«Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique»

Obiettivo: valutare quantitativamente la suscettibilità di un acciaio con differenti composizioni e trattamenti termici

Descrizione: si esegue su provini cilindrici con intaglio.

L'acciaio viene testato in aria per tenere conto dell'idrogeno residuo e quindi in un ambiente di controllo con l'idrogeno introdotto nell'acciaio attraverso una fonte esterna. I tests determinano l'inizio della crescita di cricche subcritiche (SCG) con una velocità di deformazione lenta che aumenta gradualmente in modo incrementale e lo stress di soglia (threshold stress) attraverso velocità di carico progressivamente decrescenti per campioni di forma varia e condizioni ambientali diverse.

Nella flessione a quattro punti l'insorgenza di SCG a causa dell'idrogeno nell'acciaio è identificata dalla diminuzione concava del carico mantenendo costante lo spostamento. A sezione netta cedevole o superiore, si osserva anche una caduta di carico convessa.



Test Method – Slow Strain Rate Test

ASTM G142-98(2016) «Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both»

Obiettivo: valutare la resistenza di materiali metallici sottoposti ad un allungamento lento controllato in Idrogeno gassoso

Descrizione: provini di trazione cilindrici sono testati alle stesse condizioni di pressione, temperatura e velocità in ambiente inerte (Azoto) e in presenza di Idrogeno.

I risultati delle singole prove saranno utilizzati per valutare il rapporto di alcuni parametri caratteristici della duttilità, come la RIDUZIONE di AREA, e la DEFORMAZIONE PLASTICA a ROTTURA.

Analisi frattografica tramite SEM per lo studio della morfologia (frattura fragile intergranulare).



PONTLAB S.r.l.

Via Lazio, 4

Zona Industriale Gello

56025 – Pontedera (PI), Italy

Tel. +39 0587 295170

Fax +39 0587 295991

info@pontlab.it

www.pontlab.it

P.IVA e C.F. 01877340503

PONTLAB