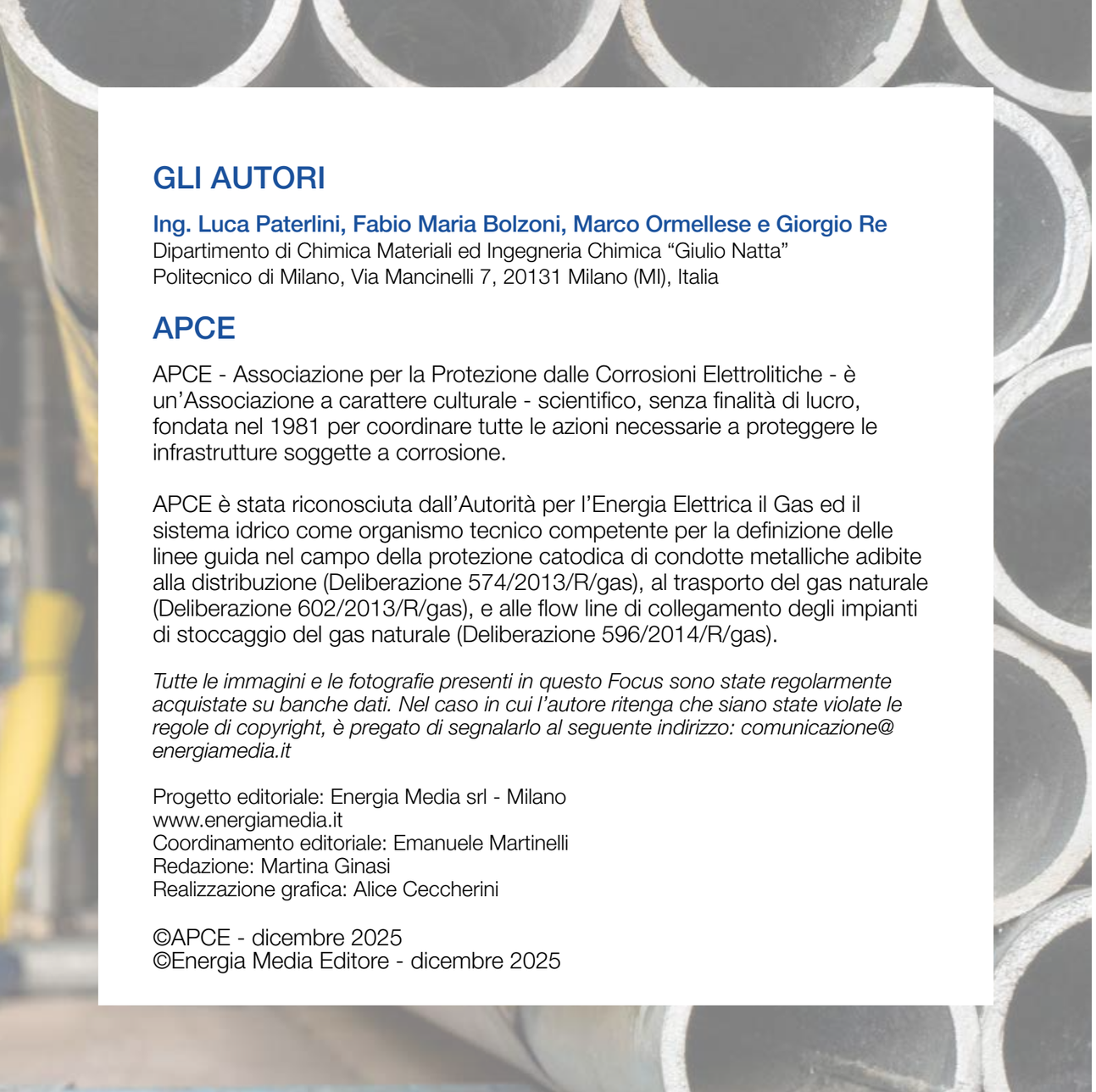
Focus tematico su “Carica elettrochimica ed infragilimento da idrogeno di acciai al carbonio e basso legati per applicazioni Oil & Gas”

Ing. Luca Paterlini, Fabio Maria Bolzoni, Marco Ormellese e Giorgio Re



GLI AUTORI

Ing. Luca Paterlini, Fabio Maria Bolzoni, Marco Ormellese e Giorgio Re
Dipartimento di Chimica Materiali ed Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano (MI), Italia

APCE

APCE - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche - è un'Associazione a carattere culturale - scientifico, senza finalità di lucro, fondata nel 1981 per coordinare tutte le azioni necessarie a proteggere le infrastrutture soggette a corrosione.

APCE è stata riconosciuta dall'Autorità per l'Energia Elettrica il Gas ed il sistema idrico come organismo tecnico competente per la definizione delle linee guida nel campo della protezione catodica di condotte metalliche adibite alla distribuzione (Deliberazione 574/2013/R/gas), al trasporto del gas naturale (Deliberazione 602/2013/R/gas), e alle flow line di collegamento degli impianti di stoccaggio del gas naturale (Deliberazione 596/2014/R/gas).

Tutte le immagini e le fotografie presenti in questo Focus sono state regolarmente acquistate su banche dati. Nel caso in cui l'autore ritenga che siano state violate le regole di copyright, è pregato di segnalarlo al seguente indirizzo: comunicazione@energiamedia.it

Progetto editoriale: Energia Media srl - Milano
www.energiamedia.it
Coordinamento editoriale: Emanuele Martinelli
Redazione: Martina Ginasi
Realizzazione grafica: Alice Ceccherini

©APCE - dicembre 2025
©Energia Media Editore - dicembre 2025

FOCUS TEMATICO SU "CARICA ELETTROCHIMICA ED INFRAGILIMENTO DA IDROGENO DI ACCIAI AL CARBONIO E BASSO LEGATI PER APPLICAZIONI OIL & GAS"

Ing. Luca Paterlini, Fabio Maria Bolzoni, Marco Ormellese e Giorgio Re
Dipartimento di Chimica Materiali ed Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano

INTRODUZIONE

La decarbonizzazione del settore energetico ha negli ultimi decenni posto l'idrogeno al centro dell'attenzione mondiale come vettore energetico strategico a basso impatto ambientale. La sua versatilità come combustibile a basso impatto e mezzo di accumulo di energia lo rende infatti un elemento chiave nelle reti energetiche del futuro. Tuttavia, le sue proprietà chimiche e fisiche pongono una serie di nuove sfide nella selezione e qualifica dei materiali coinvolti nel suo trasporto e stoccaggio. L'infragilimento da idrogeno, ovvero la degradazione delle prestazioni meccaniche dovuta all'assorbimento di idrogeno nelle strutture metalliche, rimane infatti una delle principali barriere alla distribuzione sicura e su larga scala dell'idrogeno gassoso.

Gli acciai per condotte, prevalentemente acciai al carbonio e basso legati standardizzati secondo le specifiche API, rappresentano un pilastro della filiera Oil & Gas e sono attualmente considerati validi candidati per il trasporto e lo stoccaggio dell'i-

drogeno. La buona resistenza meccanica, il basso costo e la facilità di produzione su larga scala li rende infatti competitivi a livello industriale. Tuttavia, la loro suscettibilità all’infragilimento da idrogeno può compromettere significativamente l’affidabilità delle condotte e dei serbatoi.

Il fenomeno è studiato da decenni ed è noto per ridurre la duttilità, la tenacità e la resistenza alla propagazione delle cricche. I meccanismi coinvolti sono molteplici (Hydrogen Enhanced Local Plasticity “HELP”, Adsorption-induced Dislocation Emission “AIDE” and Hydrogen Enhanced Decohesion Emission “HEDE”) e spesso interdipendenti: l’idrogeno può infatti indebolire i legami atomici del reticolo, favorire la plasticità localizzata o indurre l’emissione di dislocazioni in corrispondenza dell’apice di cricca. In tutti i casi, l’effetto finale consiste in una riduzione dello sforzo o dell’energia necessaria per l’innesco e la propagazione della cricca *(Figura 1)*.

Dal punto di vista industriale, la sfida è ulteriormente aggravata dai costi e dalla complessità dei metodi convenzionali di qualificazione per il servizio in idrogeno. Le prove in-situ in idrogeno ad alta pressione rappresentano l’approccio standard, ma richiedono autoclavi specializzate, rigorose misure di sicurezza e lunghi tempi sperimentali. Queste limitazioni ostacolano una caratterizzazione sistematica della compatibilità dei materiali e complicano ulteriormente la progettazione di una nuova infrastruttura dedicata all’idrogeno. Per ovviare a tali criticità, lo studio presentato esplora la carica elettrochimica di idrogeno come approccio complementare.

Questa tecnica consente di introdurre idrogeno atomico negli acciai in modo controllato, permettendo l’esecuzione di prove meccaniche convenzionali in aria, evidenziando comunque l’influenza dell’idrogeno assorbito sulle prestazioni meccaniche delle leghe studiate. Il lavoro integra questa metodologia sperimentale con la modellazione della diffusione mediante modelli ad elementi finiti ed analisi della frattura, con l’obiettivo di comprendere e quantificare l’infragilimento da idrogeno in acciai di rilevanza industriale.

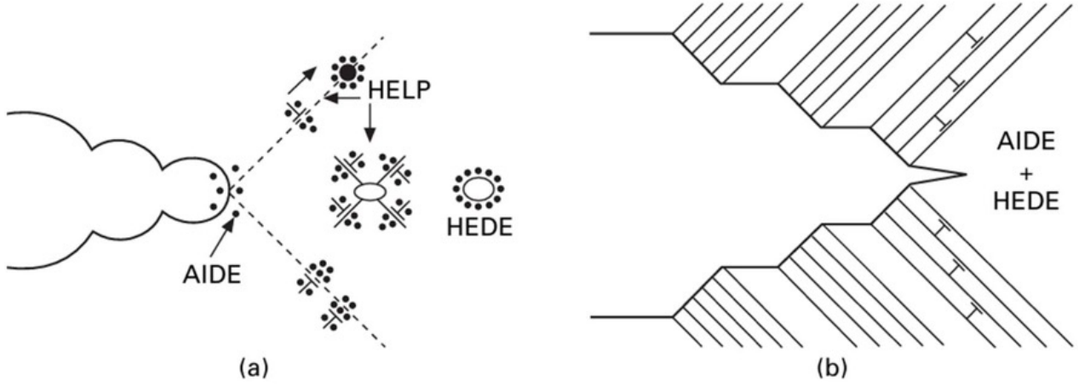


Figura 1 – Rappresentazione schematica dei meccanismi ibridi di infragilimento da idrogeno (HE).
a) Meccanismo AIDE con il contributo di HELP e HEDE nella zona antistante all’apice della cricca.
b) Alternanza tra i meccanismi AIDE e HEDE.

MATERIALI E METODI

Gli acciai oggetto dello studio coprono un ampio spettro di applicazioni nel settore Oil & Gas. Tra questi figurano gradi per condotte come l’API 5L X60, analizzato sia in una versione vintage di produzione negli anni ‘60 (d’ora in avanti denominata X60 Vintage), sia in una variante moderna ottenuta mediante processo termomeccanico controllato (d’ora in avanti X60 TMCP); sono inoltre inclusi acciai da valvole e flange, come l’A694 F65 (F65) e l’A350 LF2 (LF2). L’acciaio 4140, sia a seguito di trattamento di tempra e rinvenimento (4140 Q&T) che di ricottura (4140 annealed) è stato considerato per rappresentare applicazioni per tubazioni e componenti ad alta resistenza, mentre l’API 5CT T95 (T95) è stato scelto per la sua rilevanza come materiale per incamiciature in ambienti “sour”. L’insieme dei materiali analizzati copre quindi un intervallo che va da microstrutture ferritico-perlitiche fino alla martensite rinvenuta, rappresentativo della gamma di acciai attualmente impiegati in condotte per il trasporto del gas naturale e pozzi petroliferi.

L’introduzione dell’idrogeno nelle leghe è avvenuta mediante carica elettrochimica, sfruttando la reazione di evoluzione dell’idrogeno, in modo analogo alla sovraprotezione catodica; una rappresentazione schematica dell’apparato di carica elettrochimica impiegato nello studio è riportata in *Figura 2*. I campioni metallici sono stati immersi in soluzioni elettrolitiche acide e polarizzati catodicamente per favorire la formazione di idrogeno atomico e promuoverne l’assorbimento nel reticolo cristallino dell’acciaio. All’elettrolita è stato aggiunto triossido di arsenico come veleno di

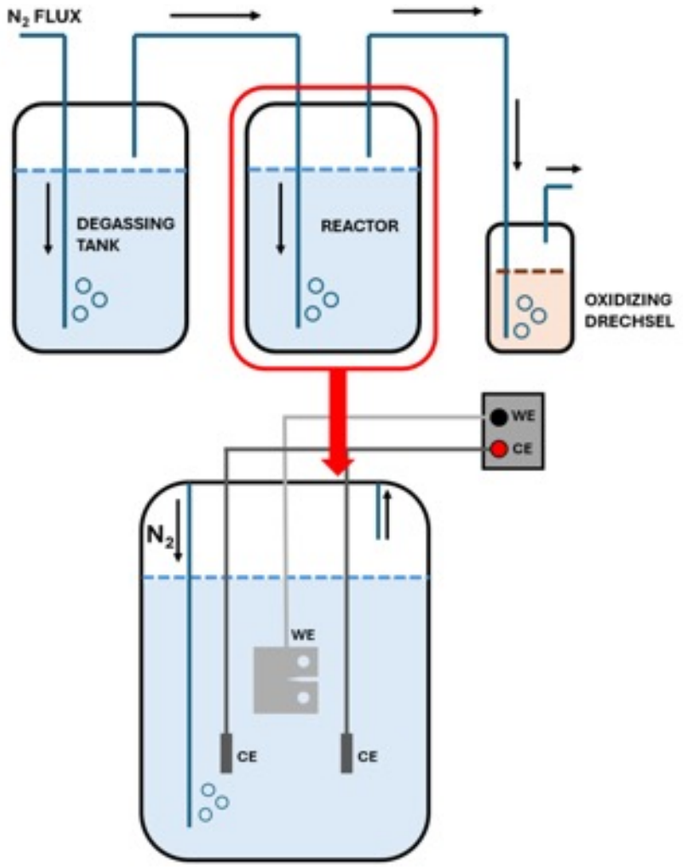


Figura 2 – Rappresentazione schematica dell’apparato di carica elettrochimica dell’idrogeno nella parte superiore; dettaglio della cella del reattore nella parte inferiore

ricombinazione, al fine di aumentare il tempo di permanenza degli atomi di idrogeno sulla superficie ostacolandone la ricombinazione in molecole di H_2 e quindi incrementandone la frazione assorbita.

Attraverso il controllo della densità di corrente e della durata della carica, la concentrazione di idrogeno assorbito è stata modulata per simulare differenti condizioni operative, dall’idrogeno ad alta pressione fino ai casi di *“sour service”*. Per garantire un’adeguata uniformità nella distribuzione dell’idrogeno all’interno dei campioni metallici, sono state condotte analisi agli elementi finiti (FEM) basate sui coefficienti di diffusione dell’idrogeno determinati da prove di permeazione elettrochimica.

Queste ultime, eseguite in celle elettrochimiche di tipo Devanathan–Stachurski secondo la norma ISO 17081, hanno permesso di misurare i coefficienti apparenti di diffusione dell’idrogeno nelle diverse leghe, includendo quindi anche l’effetto dei siti di intrappolamento microstrutturali (bordi grano, inclusioni, dislocazioni, ecc…) oltre alla pura diffusione reticolare. La rappresentazione schematica dell’apparato sperimentale di permeazione elettrochimica è riportata in *Figura 3*.

Le prove meccaniche sono state poi eseguite sui provini pre-caricati con idrogeno dal Dipartimento di Meccanica (DMEC) del Politecnico di Milano. Le concentrazioni di idrogeno assorbite sono state quantificate prima delle prove mediante estrazione in glicerolo. Le prove di trazione hanno permesso di valutare il carico di snervamento, il carico a rottura, l’allungamento e la riduzione di area, mentre la tenacità a frattura è stata misurata con metodi di integrale-J su provini compact tension (CT) e single-edge notched bending (SENB). Infine, le analisi frattografiche, condotte sugli stessi provini mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), hanno fornito informazioni dirette sui meccanismi di frattura attivati dalla presenza di idrogeno.

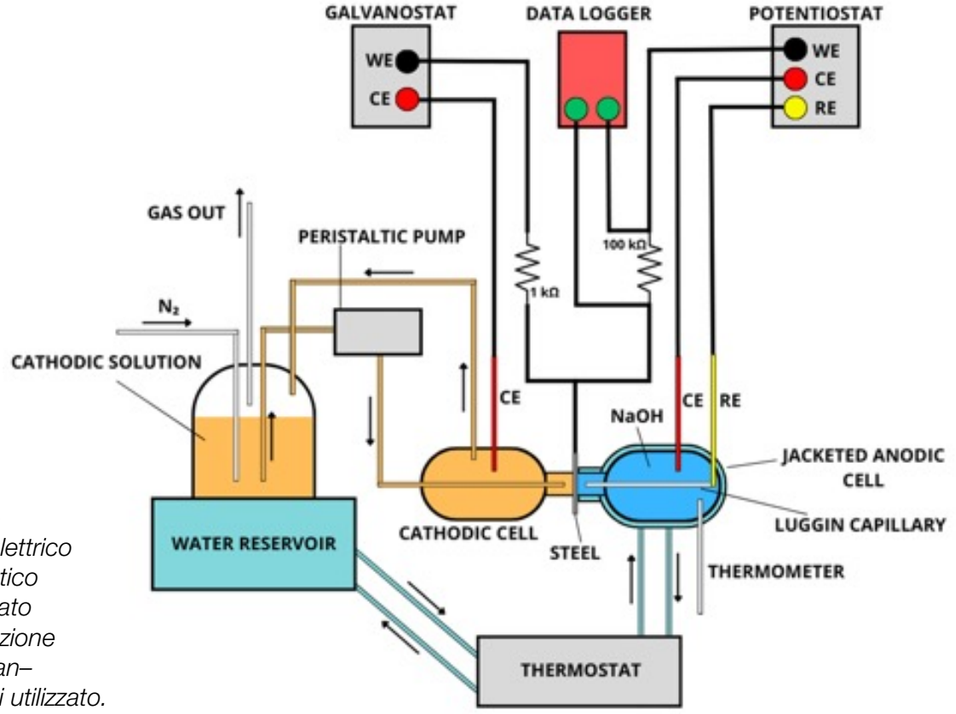


Figura 3 – Schema elettrico e pneumatico dell’apparato di permeazione Devanathan–Stachurski utilizzato.

RISULTATI

Le prove meccaniche condotte su provini caricati con idrogeno hanno evidenziato l’importanza dello studio del fenomeno. Le proprietà a trazione hanno confermato che i parametri legati alla resistenza, quali il carico di snervamento e di rottura, risultano sostanzialmente invariati anche a seguito dell’assorbimento di idrogeno. Al contrario, per i parametri legati alla duttilità è stata riscontrata una riduzione: sia l’allungamento a rottura sia la riduzione dell’area di frattura diminuiscono una volta introdotto l’idrogeno nelle leghe oggetto dello studio. Tuttavia, nel corso della ricerca non è emersa alcuna tendenza chiara in grado di spiegare la dispersione dei dati relativi a tali parametri.

Il risultato più significativo è stato invece osservato nelle prove di tenacità a frattura (KJc). In aria, diversi degli acciai analizzati hanno mostrato elevata tenacità, con valori di KJc ben superiori a 400 MPa√m. Dopo la carica elettrochimica di idrogeno, tuttavia, la tenacità si è ridotta drasticamente, convergendo verso un intervallo ristretto compreso tra 120 e 150 MPa√m, indipendentemente dal tipo di lega o dal valore iniziale di tenacità, come evidenziato in *Figura 4*. Tale convergenza suggerisce, secondo gli autori, che una volta assorbito l’idrogeno, le differenze di tenacità iniziale tra le diverse leghe cessano di essere determinanti. In termini di progettazione, ciò implica che acciai tradizionalmente considerati più tenaci in servizio con gas naturale non possano essere automaticamente ritenuti più performanti in presenza di idrogeno.

Una riduzione significativa della tenacità a frattura è stata inoltre riscontrata anche in

condizioni di carica più blande, indicando che anche basse concentrazioni di idrogeno possono influenzare la tenacità e che, nelle condizioni di prova considerate, non esiste una soglia minima di contenuto di idrogeno al di sotto della quale il fenomeno possa essere trascurato *(Figura 4)*.

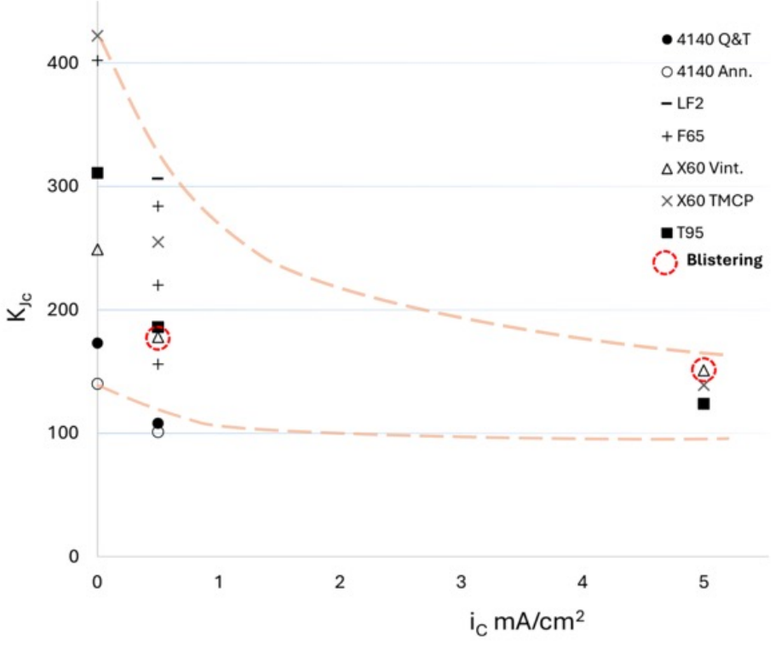


Figura 4 – Fattore d’intensificazione degli sforzi critico (KJc) in funzione della densità di corrente di carica elettrochimica applicata (ic). Valori più elevati di ic corrispondono a condizioni di esposizione all’idrogeno progressivamente più severe.

Queste osservazioni confermano che per gli acciai soggetto dello studio, l’infragilimento da idrogeno non è direttamente legato a una perdita di resistenza, ma bensì ad una riduzione della capacità del materiale di accomodare deformazioni prima della frattura.

I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con prove di integrale-J eseguite in idrogeno ad alta pressione eseguite in letteratura, indicando una buona coerenza tra i test condotti su campioni caricati elettrochimicamente e quelli eseguiti in idrogeno gassoso, nonostante le evidenti differenze tra i due ambienti.

Un’ulteriore conferma è stata fornita dall’analisi frattografica: nei campioni testati in assenza di idrogeno, infatti, le superfici di frattura hanno mostrato una morfologia duttile caratterizzata da chiari segni di coalescenza di microvuoti. Al contrario, nei provini caricati con idrogeno sono state riscontrate morfologie miste, caratterizzate dalla coesistenza di microvuoti superficiali meno profondi, sfaccettature di quasi clivaggio e cricche secondarie di tipo fragile *(Tabella 1)*.

Le leghe più tenaci, come l’X60 TMCP ed il T95 *(Tabella 1, colonna centrale e destra)*, hanno mostrato una marcata transizione da una morfologia di frattura duttile a una fragile, evidenziando la loro sensibilità alla presenza di idrogeno.

Al contrario, nonostante la sua minore tenacità a frattura iniziale, l’acciaio X60 Vintage ha mantenuto in larga parte le caratteristiche di frattura duttile anche quando sottoposto alle condizioni più severe di carica elettrochimica di idrogeno *(Tabella 1, colonna sinistra)*.

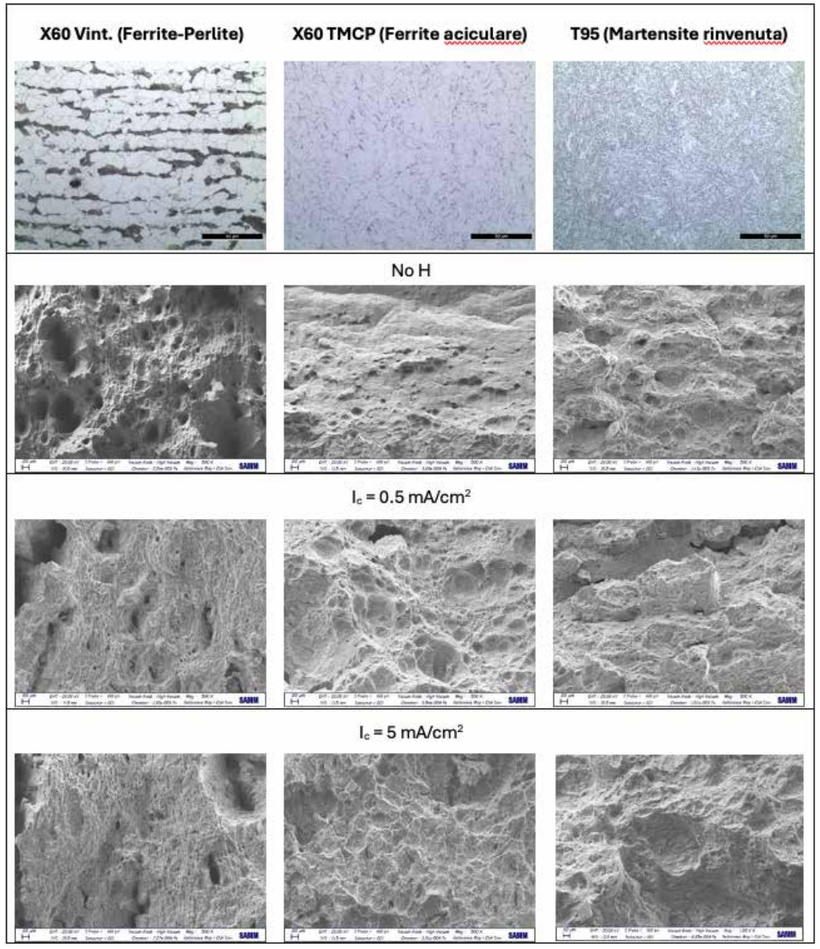


Tabella 1 – Microstruttura e morfologia di frattura di acciai X60 Vint., X60 TMCP e T95. Provini sottoposti a prova di integrale-J in condizioni di severità di esposizione ad idrogeno crescente, dall’alto verso il basso.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I risultati confermano che l’infragilimento da idrogeno agisce principalmente attraverso la degradazione della tenacità e della duttilità, piuttosto che della resistenza meccanica. Questa distinzione è cruciale per le applicazioni industriali: le condotte ed i serbatoi di stoccaggio, infatti, non sono progettati solo per sopportare gli Hoop stresses, ma anche per resistere all’innesco e alla propagazione di eventuali cricche.

La marcata riduzione della tenacità a frattura in presenza di idrogeno influisce direttamente sulla tolleranza ai difetti e sulla vita a fatica, entrambi parametri fondamentali nella gestione dell’integrità di infrastrutture su larga scala.

La convergenza dei valori di tenacità osservata tra gli acciai studiati suggerisce che le distinzioni tradizionali tra gradi, basate sulle proprietà meccaniche misurate in aria, risultano essere di minore rilevanza in ambiente contenente idrogeno. Ad esempio, l’acciaio TMCP di moderna produzione, caratterizzato da un’elevata tenacità in condizioni convenzionali, ha mostrato valori degradati simili a quelli di materiali più datati e meno raffinati dal punto di vista microstrutturale a seguito dell’esposizione all’idrogeno. Questo risultato indica quindi, che l’idrogeno impone una soglia inferiore di resistenza alla frattura, e che tende a mitigare o addirittura annullare i benefici delle ottimizzazioni microstrutturali sviluppate per il servizio tradizionale, almeno per le leghe oggetto di studio.

Infine, la pre-carica elettrochimica, combinata con la modellazione della diffusione dell’idrogeno, si è dimostrata in grado di riprodurre livelli di infragilimento compatibili

a quelli ottenuti attraverso più onerose prove in autoclave ad alta pressione. Pur non potendo replicare completamente la dinamica di assorbimento e diffusione dell’idrogeno all’apice di una cricca in ambiente gassoso, il metodo fornisce uno strumento efficace e scalabile per l’esame dei materiali e la produzione di dati comparativi. Ciò rappresenta un compromesso di grande valore applicativo: è possibile ottenere informazioni affidabili sugli effetti dell’idrogeno senza i costi e i tempi proibitivi associati alle campagne sperimentali su larga scala in autoclave.

Ringraziamenti

Si ringrazia APCE per il finanziamento del Dottorato di Luca Paterlini.

Si ringrazia la Fondazione Politecnico per il finanziamento del progetto Joint Research Partnership Hydrogen (JRPH), contribuendo allo sviluppo della ricerca.

Si ringrazia il Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano (DMEC) per la collaborazione, con un sentito ringraziamento a Laura Vergani.

ENERGIAMEDIA EDITORE