

Effetto del carico ciclico sulla diffusione di idrogeno in acciai basso-legati

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, D. Pesenti Bucella

Il lavoro sperimentale è volto allo studio dei meccanismi di infragilimento da idrogeno negli acciai al carbonio e basso legati, affrontandone, in particolare, il tema della diffusione dell'idrogeno all'interno del metallo in matrici sottoposte a uno stato di sollecitazione ciclica. I risultati mostrano una diminuzione del coefficiente di diffusione apparente all'aumentare del carico massimo del ciclo. La sollecitazione provoca una marcata e istantanea riduzione della concentrazione di idrogeno mobile all'interno del reticolo già da valori di carico pari al 55% del valore di snervamento, con un effetto che aumenta significativamente in campo plastico.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO BASSO-LEGATO – DIFFUSIONE DI IDROGENO – PROTEZIONE CATODICA – DEFORMAZIONE ELASTO-PLASTICA.

INTRODUZIONE

Gli acciai al carbonio e basso-legati sono diffusamente utilizzati per molte strutture operanti a contatto con i terreni o in acqua di mare. In tali applicazioni, sono protetti dalla corrosione generalizzata mediante rivestimenti protettivi e l'adozione di un sistema di protezione catodica, permettendo così la realizzazione di impianti durevoli e pienamente affidabili. Tali acciai sono pienamente compatibili con la protezione catodica, poiché sostanzialmente immuni da fenomeni di infragilimento da idrogeno in condizioni di normale utilizzo, in presenza di sollecitazione costante, anche in condizioni di sovrapprotezione a potenziali favorevoli alla formazione di idrogeno sulla superficie del metallo.

Un meccanismo di infragilimento da idrogeno può però intervenire in particolari condizioni, caratterizzate da lente e progressive deformazioni in campo plastico [1–6], in presenza di alterazioni microstrutturali del materiale [7], per particolari forme di cedimento in assenza di protezione catodica, e.g. near neutral stress corrosion cracking (NNSCC) [8–10] e con sollecitazioni cicliche a bassa frequenza tipiche della corrosione fatica [1,3].

Negli ultimi anni la tendenza del mercato è quella di ricorrere ad acciai con resistenze meccaniche sempre più alte e, per questo, potenzialmente più suscettibili ai rischi di infragilimento. Il loro impiego diffuso richiede un'attenta valutazione della suscettibilità per prevenire i rischi di rottura.

Per contenere il rischio di tali fratture, le normative di riferimento per la protezione catodica individuano i massimi valori di snervamento consentito e i valori di potenziale di protezione da applicare per proteggere in modo adeguato la struttura, limitando o annullando completamente lo sviluppo di idrogeno quale causa primaria.

Dal punto di vista della progettazione di sistemi sicuri anche laddove sussista, invece, un rischio di infragilimento da idro-

geno, oggi si sono fatti significativi passi in avanti nella modellazione della protezione catodica, utile per evitare zone di rilevante sovrapprotezione catodica, garantendo comunque la corretta protezione sul resto della superficie [11–14].

In aggiunta ai limiti critici di potenziale fissati dalle norme di riferimento, un'altra importante

questione è rappresentata dalla determinazione della quantità di idrogeno che penetra nell'acciaio, e del tempo impiegato per diffondere al suo interno, saturarne la matrice e causare l'innesco della frattura [15–21]. Molti sono i lavori che hanno tentato di analizzare la relazione esistente tra diffusione dell'idrogeno e insorgenza dei fenomeni di infragilimento, relazione la cui definizione rimane ancora aperta poiché non si sono ancora chiariti i meccanismi base che regolano l'interazione e la penetrazione dell'idrogeno in una matrice metallica sottoposta, inoltre, a uno stato di sollecitazione.

Lo scopo di questo lavoro è, dunque, quello di approfondire i meccanismi di base della diffusione dell'idrogeno in un accia-

**M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore,
D. Pesenti Bucella**

Università di Bergamo, Dipartimento di Ingegneria e Scienze
Applicate, Dalmine (BG), Italia
Consorzio INSTM - UdR Bergamo, Firenze, Italia
Consorzio CSGI, Firenze, Italia

io sottoposto a sollecitazione ciclica. Le prove di permeazione, condotte in accordo alla normativa internazionale, sono state effettuate su un acciaio HSLA a struttura sorbitica sottoposto a diversi livelli di sollecitazione ciclica ad ampiezza costante.

Metodologia Sperimentale

Le prove sono state condotte su un acciaio al carbonio di grado X65 in accordo alla normativa API 5L a struttura sorbitica. I provini sono stati estratti da un tubo commerciale seamless ad alto spessore, prelevati alla stessa profondità. Le prove di permeazione di idrogeno sono state eseguite su una cella di Devanathan-Stachursky riempita nel comparto anodico con una soluzione 0.1M NaOH con applicata una polarizzazione di +340mV vs Ag/AgCl (3MKCl). Nel comparto catodico è stata inserita una soluzione acquosa tamponata a pH 8.4 con 0.3M H_3BO_3 e 0.075M $Na_2B_4O_7$, [22], mantenuta in ricircolo continuo durante tutta la prova. In accordo alla normativa internazionale ISO 17081:2014, è stata assicurata una carica di idrogeno in condizioni galvanostatiche, con densità di corrente catodica pari a 0.5 mA/cm². La temperatura è stata mantenuta costante a $23 \pm 0.5^\circ C$ per l'intera durata della prova. Le prove di permeazione in condizioni di carico ciclico hanno previsto l'applicazione del ciclo di sollecitazione subito prima dell'inizio dell'attivazione della corrente catodica. È stata applicata una sinusoide con carico massimo compreso nell'intervallo 55÷110% della resistenza allo snervamento (TYS), ampiezza pari a $\pm 10\%$ di questa e frequenza di 10^{-2} Hz.

Le prove di permeazione di idrogeno in assenza di sollecitazione sono state realizzate su laminette rettangolari di spessore 1 mm (provini denominati BM), mentre quelle sotto carico ciclico (provini denominati C) sono state condotte su provini di trazione ricavati in accordo alla normativa UNI EN 10002-1 [4], con pari spessore.

La resistenza meccanica del materiale è stata misurata su provini identici a quelli utilizzati per le prove di permeazione sotto carico. Le prove hanno mostrato un valore di carico di

snervamento (TYS) e di rottura (UTS) pari rispettivamente a 450 MPa e 570 MPa.

Le curve sperimentali di permeazione sono state interpolate utilizzando il modello della pura diffusione e il modello proposto da Grabke e Riecke [23], che considera anche l'effetto della presenza di trappole reversibili e irreversibili.

Risultati e discussione

Le curve di permeazione rilevate nel corso delle prove mostrano uno spostamento a tempi molto più lunghi rispetto la curva di pura diffusione, stimabile con il valore comunemente accettato del coefficiente di diffusione dell'idrogeno nella ferrite, $D_I = 7.17 \cdot 10^{-9}$ m²/s, proposto da Kiuchi e McLellan [24] (Fig. 1).

Le curve sono espresse in termini di tempo normalizzato per poterle confrontare indipendentemente da piccole variazioni di spessore e dal mezzo in cui diffonde l'idrogeno.

In assenza di sollecitazione, la curva mantiene un andamento simile a quello della pura diffusione, ma si prolunga il tempo necessario all'idrogeno per attraversare il metallo. In accordo al modello di

Grabke e Riecke, tale ritardo è attribuibile alla presenza di trappole reversibili. In queste condizioni, l'interpolazione con il modello della diffusione, basato sull'integrazione della seconda legge di Fick, porta a una stima di un coefficiente di diffusione apparente (D_{app}) nell'intervallo $6.2 \div 8.9 \cdot 10^{-11}$ m²/s, con un valore medio pari a $7.5 \cdot 10^{-11}$ m²/s, Il minore valore del coefficiente di diffusione apparente rispetto a quello nel reticolo della ferrite è in accordo con le considerazioni di Arafin e Szpunar [25] e Zhao et al. [26], che sottolineano come le microstrutture ferritico-bainitiche a basso tenore di carbonio siano caratterizzate da una significativa densità di dislocazioni, in grado di agire da siti trappola.

In presenza di sollecitazione ciclica, il coefficiente di diffusione apparente si modifica. La Fig. 2 ne riporta la variazione in funzione del carico massimo del ciclo, espresso come rapporto tra lo sforzo nominale applicato (σ) e TYS dell'acciaio.

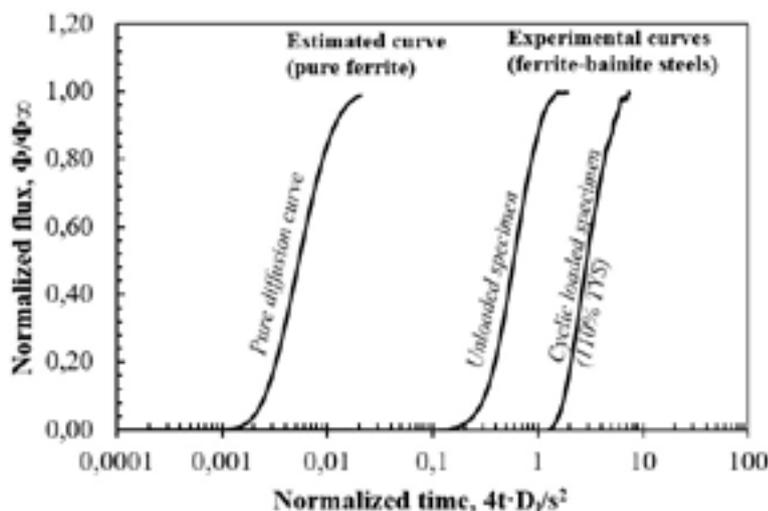


Fig. 1 – Curve di permeazione flusso adimensionale / tempo adimensionale (Φ flusso di idrogeno; Φ_∞ flusso stazionario; t tempo di permeazione; s spessore)

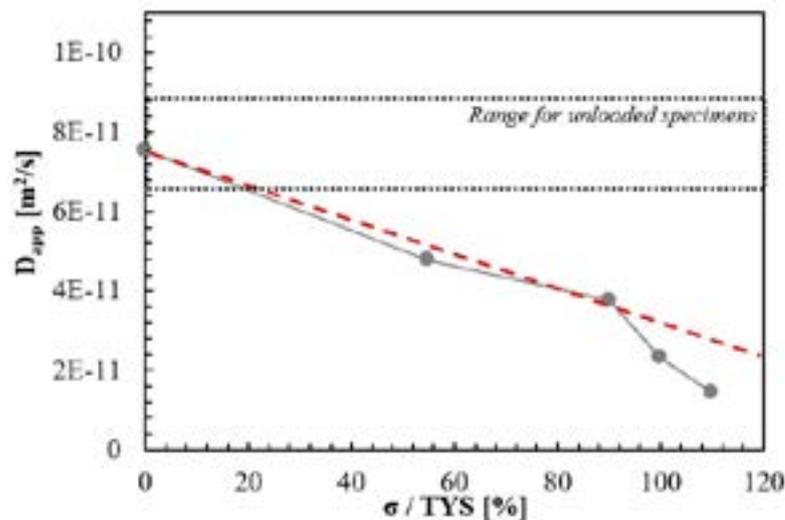


Fig. 2 – Diffusività apparente (D_{app}) in funzione del carico massimo applicato e della condizione di carico

In condizioni di carico ciclico, si osserva una diminuzione di D_{app} già con il carico massimo del ciclo pari al 55% TYS, seppure modesta. Il valore diminuisce progressivamente fino a $1.4 \cdot 10^{-11}$ m²/s, per valori di sollecitazione massima oltre il limite di snervamento. Appare così evidente che, per queste condizioni di carico, la deformazione plastica è in grado di aumentare in modo rilevante il numero di siti trappola nel metallo [27]. Tale aumento di trappole riduce l'idrogeno diffusibile, determinando così una riduzione del flusso durante il transitorio.

In accordo al modello di Grabke e Riecke, il rapporto D_{app}/D_l può essere assunto quale indice per stimare la concentrazione delle trappole reversibili ($N_{t,r}$) in rapporto ai siti disponibili all'idrogeno nel reticolo (N_l). La Fig. 3 mostra la variazione della concentrazione delle trappole, così calcolate, in funzione della sollecitazione massima raggiunta nel ciclo di carico. Si evidenzia un incremento del numero di trappole reversibili di 5 volte, alla massima sollecitazione considerata nelle prove.

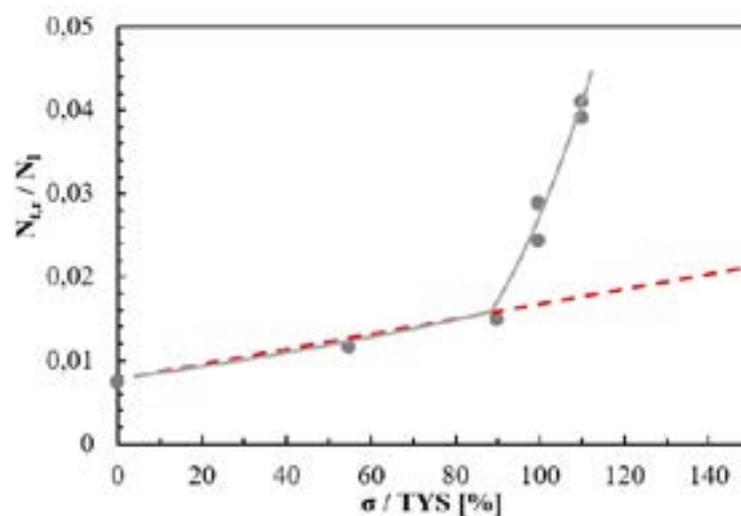


Fig. 3 – Densità di trappole reversibili ($N_{t,r}$) in funzione del carico applicato

L'effetto di ritardo, però, non può essere ricondotto solo a un aumento delle trappole reversibili. L'applicazione di una sollecitazione in campo plastico, induce non solo un ulteriore spostamento verso tempi più lunghi di diffusione, ma comporta anche una modifica significativa dell'andamento della curva di permeazione (Fig. 1). Questa tende a modificarsi nel tratto

iniziale del transiente, con un ritardo che comporta una diversa pendenza iniziale. Tale effetto è riconducibile a un aumento dei siti trappola di tipo irreversibile che tendono a saturarsi nelle fasi iniziali, prima di consentire all'idrogeno di diffondere verso gli strati più interni, sottraendo, così, idrogeno libero di muoversi al processo di permeazione. Per i valori di deformazione

plastica raggiunti nelle prove sperimentali condotte, relativamente modesti, l'effetto appare più contenuto rispetto a quello prevalente indotto dal moltiplicarsi delle trappole reversibili.

Conclusioni

Il lavoro sperimentale ha riguardato lo studio della permeazione dell'idrogeno all'interno di un acciaio di grado X65 in condizioni di assenza di carico e in presenza di sollecitazione ciclica. Sono stati applicati modelli di letteratura per calcolare i principali parametri che caratterizzano la diffusione nel reti-

colo metallico in presenza e in assenza di trappole reversibili e irreversibili. Condizioni di carico ciclico di poco superiori rispetto allo snervamento determinano un'intensificazione dei fenomeni di intrappolamento dell'idrogeno, con un effetto di significativa riduzione della diffusività apparente e un aumento considerevole delle trappole nel reticolo, principalmente quelle reversibili. La sollecitazione provoca una marcata e istantanea riduzione della concentrazione di idrogeno mobile all'interno del reticolo già da valori di carico pari al 55% del valore di snervamento e aumenta significativamente in campo plastico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Hydrogen embrittlement behavior of HSLA line pipe steel under cathodic protection, *Corros. Rev.* 29 (2011) 261–274. doi:10.1515/CORRECV.2011.009.
- [2] L. Barsanti, M. Cabrini, T. Pastore, C. Spinelli, Effect of microstructure on the hydrogen-embrittlement behaviour of HSLA steels under cathodic protection, 2008. doi:10.1016/B978-008044635-6.50065-0.
- [3] M. Cabrini, T. Pastore, Hydrogen diffusion and EAC of pipeline steels under cathodic protection, in: *Fract. Nano Eng. Mater. Struct. - Proc. 16th Eur. Conf. Fract.*, 2006: pp. 1005–1006.
- [4] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Effect of hydrogen diffusion on environmental assisted cracking of pipeline steels under cathodic protection | Effetto della diffusione dell'idrogeno sui fenomeni di environmental assisted cracking di acciai per pipeline in condizioni di protezione catodi, *Metall. Ital.* 100 (2008).
- [5] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Hydrogen embrittlement resistance of plastically strained pipeline steels | Resistenza all'infragilimento da idrogeno di acciai per tubazioni deformati plasticamente, *Metall. Ital.* 99 (2007).
- [6] M. Cabrini, L. Migliardi, T. Pastore, C. Spinelli, Effect of cathodic potential and strain rate on hydrogen embrittlement of HSLA steels, in: *Hydrog. Eff. Mater. Behav. Corros. Deform. Interact. - Proc. Int. Conf. Hydrog. Eff. Mater. Behav. Corros. Deform. Interact.*, 2003: pp. 979–988.
- [7] G. Razzini, M. Cabrini, S. Maffi, G. Mussati, L.P. Bicelli, Effect of the heat-affected zones on hydrogen permeation and embrittlement of low-carbon steels, in: *Mater. Sci. Forum*, 1998: pp. 1257–1266.
- [8] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, F.M. Bolzoni, Environmentally assisted cracking of pipeline steels in CO₂ containing environment at near-neutral pH, *Corros. Rev.* 35 (2017) 1–15. doi:10.1515/correv-2017-0053.
- [9] L. Barsanti, F.M. Bolzoni, M. Cabrini, T. Pastore, C. Spinelli, Hydrogen-embrittlement resistance of X100 steels for long-distance high-pressure pipelines, 2008. doi:10.1016/B978-008044635-6.50066-2.
- [10] M. Cabrini, S. Lorenzi, Marcassoli P., T. Pastore, NN-SCC assessment of steels for buried pipelines by means of 3 point bending tests | Studio della NN-SCC di acciai per tubazioni interrato tramite prove di flessione in tre punti, *Metall. Ital.* 102 (2010) 5–11.
- [11] B. Bazzoni, S. Lorenzi, R. Marcassoli, T. Pastore, Current and potential distribution modeling for cathodic protection of tank

- bottoms, *Corrosion*. 67 (2011).
- [12] B. Bazzoni, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Current and potential distribution modelling for cathodic protection of tank bottoms, 2008.
- [13] B. Bazzoni, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, Cathodic protection of tanks bottom by means of linear grid anodes. Current and potential distribution | Protezione catodica del fondo di serbatoi con sistemi ad anodi lineari distribuiti. Distribuzione del potenziale e della corrente, *Metall. Ital.* 100 (2008) 7–10.
- [14] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, Corrosion Behavior of Carbon Steels in CCTS Environment, *Int. J. Corros.* 2016 (2016) 1–7. doi:10.1155/2016/3121247.
- [15] T. Hyodo, M. Iino, A. Ikeda, M. Kimura, M. Shimizu, The hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking behaviour of linepipe in dynamic full scale tests, *Corros. Sci.* 27 (1987) 1077–1098. doi:10.1016/0010-938X(87)90100-4.
- [16] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, G. Fumagalli, G. Re, G. Benassi, L. Lazzari, Hydrogen diffusion into three metallurgical microstructures of a C-Mn X65 and low alloy F22 sour service steel pipelines, in: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.122.
- [17] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, L. Lazzari, Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2013). doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.059.
- [18] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, M.V. Diamanti, L. Lazzari, Hydrogen permeation in pipeline steels, in: *Tech. Proc. 2012 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2012*, 2012.
- [19] M. Cabrini, S. Lorenzi, Pipeline Steels: Hydrogen Diffusion and Environmentally-Assisted Cracking, *Encycl. Iron, Steel, Their Alloy*. (2016). doi:10.1081/e-eisa-120052658.
- [20] M. Cabrini, S. Lorenzi, S. Pellegrini, T. Pastore, Environmentally assisted cracking and hydrogen diffusion in traditional and high-strength pipeline steels, *Corros. Rev.* 33 (2015). doi:10.1515/correv-2015-0051.
- [21] M. Cabrini, O. Cogliati, S. Maffi, Effetto della microstruttura sulla diffusione dell'idrogeno in acciai al carbonio per pipeline, *Metall. Ital.* 95 (2003) 13–20.
- [22] S. Modiano, J.A. Carreño, C.S. Fugivara, A. V. Benedetti, O.R. Mattos, Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* (2005). doi:10.1016/j.electacta.2005.05.022.
- [23] H.J. Grabke, E. Riecke, Absorption And Diffusion Of Hydrogen In Steels, *Mater. Tehnol.* (2000). doi:669.14.018.85:669.778:62 0.193.
- [24] K. Kiuchi, R.B. McLellan, The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron, *Acta Metall.* (1983). doi:10.1016/0001-6160(83)90192-X.
- [25] M.A. Arafin, J.A. Szpunar, Effect of bainitic microstructure on the susceptibility of pipeline steels to hydrogen induced cracking, *Mater. Sci. Eng. A.* (2011). doi:10.1016/j.msea.2011.03.036.
- [26] M.C. Zhao, K. Yang, F.R. Xiao, Y.Y. Shan, Continuous cooling transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels, *Mater. Sci. Eng. A.* (2003). doi:10.1016/S0921-5093(03)00074-1.
- [27] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Deep trapping states for hydrogen in deformed iron, *Acta Metall.* (1980). doi:10.1016/0001-6160(80)90038-3.