

# EFFETTO DELLA DIFFUSIONE DELL'IDROGENO SUI FENOMENI DI ENVIRONMENTAL ASSISTED CRACKING DI ACCIAI PER PIPELINE IN CONDIZIONI DI PROTEZIONE CATODICA

M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore

*Il lavoro è volto allo studio della resistenza alla corrosione sotto sforzo e alla corrosione-fatica sotto protezione catodica di acciai HSLA utilizzati per la realizzazione di condotte sottomarine o interrate. Sono stati considerati acciai per pipeline realizzati attraverso diversi processi produttivi, con differenti microstrutture e carico di snervamento compreso tra 400 e 640 MPa.*

*I risultati delle prove slow strain rate e di propagazione per corrosione-fatica sono stati correlati alla diffusività dell'idrogeno, misurata mediante prove di permeazione.*

PAROLE CHIAVE: acciaio, corrosione

## INTRODUZIONE

Gli acciai di comune uso per la realizzazione di condotte interrate e sottomarine sono molto resistenti all'infragilimento da idrogeno (HE) tanto che, sotto condizioni di carico statico, sono considerati immuni da tali fenomeni anche in presenza di protezione catodica, normalmente adottata per la protezione dalla corrosione generalizzata. Tuttavia, il meccanismo di infragilimento da idrogeno è alla base di fenomeni di Environmental Assisted Cracking (EAC) che possono essere osservati, su questi acciai, in condizioni di sollecitazione variabile per il prodursi della corrosione sotto sforzo (SCC) in presenza di lente e continue deformazioni [1], o della corrosione-fatica (C-F) in condizioni di carico ciclico a bassa frequenza [2-4].

Il meccanismo di infragilimento si manifesta per la penetrazione nel metallo dell'idrogeno atomico dalla superficie, dove la protezione catodica è in grado di promuoverne la formazione (soprattutto se si raggiungono condizioni di sovrapprotezione), verso le aree di deformazione plastica dove si accumula fino a

raggiungere concentrazioni critiche alle quali si innesca la frattura fragile. Negli elementi sottoposti a sollecitazione di trazione, l'idrogeno si accumula nella zona di deformazione plastica all'apice dei difetti acuti e rende così possibile la propagazione delle cricche per SCC e l'aumento della velocità di propagazione per fatica.

La suscettibilità all'infragilimento da idrogeno cresce, in genere, con l'aumento delle proprietà meccaniche dell'acciaio, tuttavia precedenti studi [5] hanno mostrato che la microstruttura, influenzata dalla composizione chimica e dal ciclo produttivo, può avere un ruolo prevalente.

Scopo dell'articolo è valutare la correlazione tra la diffusività dell'idrogeno e la suscettibilità ai fenomeni di EAC in acqua di mare sintetica, sotto protezione catodica, di acciai per pipeline con diversa microstruttura, composizione, resistenza meccanica e ciclo produttivo. La diffusività dell'idrogeno è stata misurata mediante prove di permeabilità in direzione parallela a quella di laminazione e trasversalmente a questa. Il comportamento alla EAC è stato valutato tramite prove slow strain rate e di propagazione della cricca per corrosione-fatica.

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state effettuate su acciai HSLA di differente microstruttura utilizzati per pipeline, riser e flow-line (Tabella

M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore  
Dipartimento di Progettazione e Tecnologie  
Università degli studi di Bergamo

acciaio	R <sub>s</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
X60 <sup>[6]</sup>	430	588	0,22	1,35	0,24	0,012	0,024	-	0,01
X65 A	399	518	0,09	1,64	0,24	0,003	0,002	0,031	0,017
X65 B	485	567	0,08	1,60	0,31	0,009	0,003	0,053	0,034
X65 C	507	579	0,05	1,55	0,16	0,002	0,003	0,031	0,005
X80	547	658	0,07	1,89	0,19	0,017	0,006	-	0,28
X100 <sup>[6]</sup>	663	750	0,07	1,96	0,34	-	0,007	0,03	0,31
X65 M	552	619	0,10	1,12	0,30	0,010	0,002	0,142	0,418
X85 M	637*	738	0,10	1,11	0,29	0,015	0,002	0,17	0,42

Tab. 1

Proprietà meccaniche e composizione chimica (% in peso; \* R<sub>s</sub> 0,5 %).

????????????????

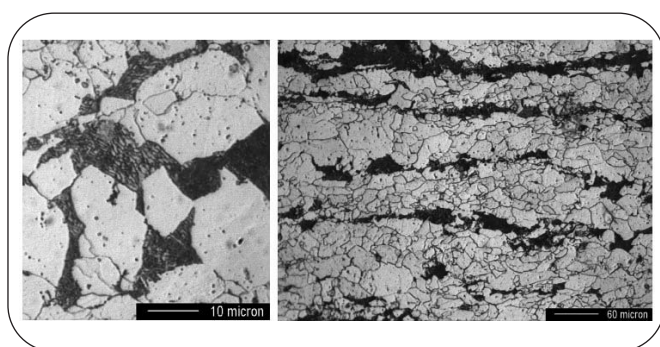


Fig. 1

Microstruttura dell'acciaio X60.

Microstructure of X60 steel.

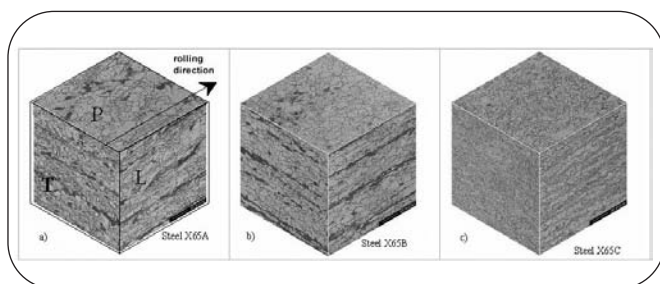


Fig. 2

Microstruttura degli acciai X65 A, B e C.

Microstructure of X65 A, B and C steel.

1). Gli acciai X60, X65 A e B sono stati ottenuti tramite laminazione a caldo e sono caratterizzati da bande di ferrite-perlite orientate lungo la direzione di laminazione. L'acciaio X65 C è stato prodotto tramite laminazione controllata e possiede una microstruttura simile, ma con un grano ferritico di dimensioni inferiori. L'acciaio X80 e l'acciaio sperimentale X100 sono stati ottenuti con laminazione controllata e raffreddamento accelerato. L'acciaio X80 presenta bande di ferrite molto fine con isole di bainite, l'acciaio X100 ha una microstruttura ferritico-martensitica. Infine gli acciai X65 M e X85 M sono temprati in olio e rinvenuti e hanno una microstruttura di martensite rinvenuta. Le Fig. dalla 1 alla 4 mostrano le microstrutture di questi acciai. I dati relativi agli acciai X60 e X100 sono stati ottenuti in un precedente lavoro [6]. L'acciaio X60 è stato prelevato da una pipe-

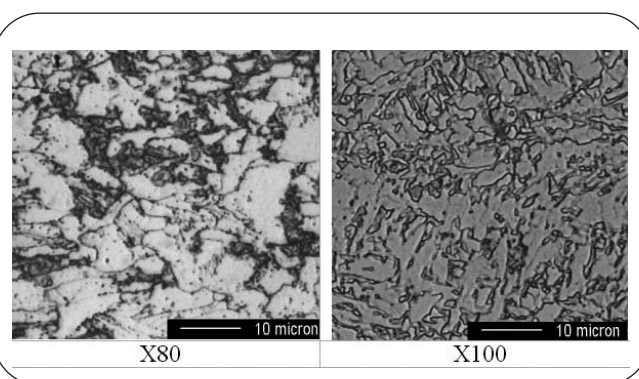


Fig. 3

Microstruttura degli acciai sperimentali laminati in controllo con raffreddamento accelerato X80 e X100.

Microstructure of X80 and X100 experimental steels produced by control rolling and accelerated cooling.

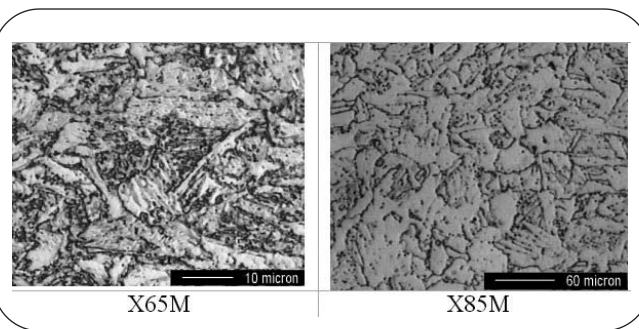


Fig. 4

Microstruttura degli acciai temprati e rinvenuti X65 e X85.

Microstructure of quenched and tempered X65 and X85 steels.

line posata negli anni '60, che ha subito rottura in campo per SCC sotto protezione catodica, in condizioni di lenta deformazione indotta dall'assestamento del terreno.

Le prove di permeazione di idrogeno sono state condotte in accordo al metodo proposto da Devanathan e Stachurski [8,9]. Una lamina metallica è stata posta in una cella di permeazione tra due compartimenti e utilizzata come bi-elettrodo. Il lato di

Direzione di diffusione	Acciaio							
	Ferrite/perlite				Ferrite/bainite	Ferrite/martensite	Martensite rinvenuta	
	X60	X65 A	X65 B	X65 C	X80	X100	X65 M	X85 M
d. di laminazione	8,5 <sup>b</sup>	0,9 1,9 <sup>Pd</sup>	2,2 2,0 <sup>Pd</sup>	4,4 4,1 <sup>Pd</sup>	-	3,9 <sup>b</sup>	-	-
d. trasversale T <sub>s</sub>	5,6 <sup>b</sup> 11,5 <sup>a</sup>	2,6 2,3 <sup>Pd</sup>	2,7 2,2 1,7 1,7 <sup>Pd</sup>	4,2 2,4 <sup>Pd</sup>	4,7 <sup>a</sup>	3,9 <sup>b</sup>	4,2 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>
d. trasversale T <sub>L</sub>	-	2,0 2,0 <sup>Pd</sup>	1,4 2,0 <sup>Pd</sup>	4,6 3,1 <sup>Pd</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup> Zucchi et al. [12]  
<sup>b</sup> Cabrini et al. [6]  
<sup>Pd</sup> provini con superficie anodica palladiata elettrochimicamente

ta dell'idrogeno è stata monitorata durante la prova di permeazione fino al raggiungimento dello stato stazionario. Il coefficiente di diffusione è stato valutato lungo le tre direzioni metallurgiche principali: direzione di laminazione e le due direzioni trasversali a questa. I risultati relativi agli acciai martensitici sono stati ottenuti da Zucchi et al. nel corso di un progetto coordinato di ricerca [11].

Le prove SSR sono state condotte in accordo alla norma UNI EN ISO 7539-7 su provini di trazione cilindrici di diametro pari a 3 mm, ad una velocità di deformazione di  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . I dettagli sperimentali sono stati descritti in un precedente lavoro [7]. Gli effetti dell'infragilimento da idrogeno sono stati valutati mediante la misura della strizione percentuale a rottura, normalizzata al valore ottenuto dalla prova in aria, e mediante l'analisi frattografica del provino, per individuare la presenza di aree fragili e di cricche secondarie.

Le prove di Corrosione-Fatica sono state eseguite su provini di tipo Single-Edged-Notched-Three Points Bending (SENB3) in accordo con una procedura sperimentale adottata in precedenti lavori [4]. Le prove sono state effettuate secondo i principi della norma ASTM E647. La propagazione della cricca durante la prova è stata rilevata mediante il metodo della cedevolezza, utilizzando le relazioni riportate nella norma ASTM E399. I dati della lunghezza della cricca (a) misurati in funzione del numero di cicli (N) sono stati quindi elaborati con un metodo iterativo, con polinomio del secondo ordine su 25 punti consecutivi, per il calcolo della velocità di propagazione della cricca (da/dN). La variazione del fattore intensità degli sforzi ( $\Delta K$ ) è stata infine calcolata in accordo alla norma ASTM E399.

Si è utilizzato un ciclo di carico sinusoidale con un rapporto (R) tra carico minimo e carico massimo pari a 0,6 e frequenza di 20 e 0,2 Hz, rispettivamente per le prove in aria e in acqua di mare. Sono state eseguite prove a  $\Delta K$  crescente e prove a  $\Delta K$  decrescente.

Le prove di Corrosione-Fatica e SSR sono state eseguite in acqua di mare sintetica aerata (ASTM D1141-98) sotto protezione catodica a -900 e -1050 mV vs SCE.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle prove di permeazione di idrogeno sono riassunti in Tab. 2.

La Fig. 5 mostra il coefficiente di diffusione espresso come media dei valori ottenuti nelle tre direzioni metallurgiche, in funzione del carico di snervamento dell'acciaio. La correlazione tra il coefficiente di diffusione e il carico di snervamento è stabilita dal fatto che entrambe le grandezze dipendono dalla microstruttura e, in particolare, dalla dimensione del grano ferritico e dalla presenza di precipitati.

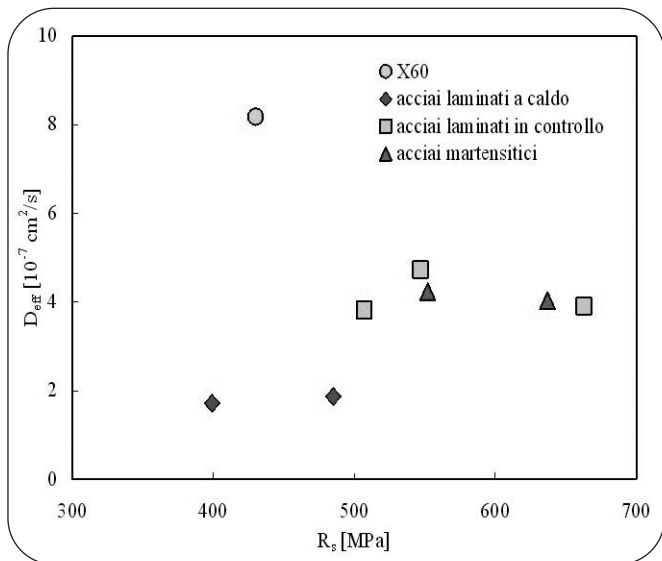
In effetti, l'idrogeno diffonde principalmente attraverso percorsi pre-esistenti come i bordi di grano ferritico [12] e, in accordo a questa osservazione, la diffusività aumenta per gli acciai laminati in controllo, caratterizzati da un più fine grano ferritico,

▲  
Tab. 2

**Coefficiente di diffusione dell'idrogeno ( $10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) misurato attraverso le prove di permeazione.**

*Hydrogen diffusion coefficient ( $10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) measured by means of permeation test.*

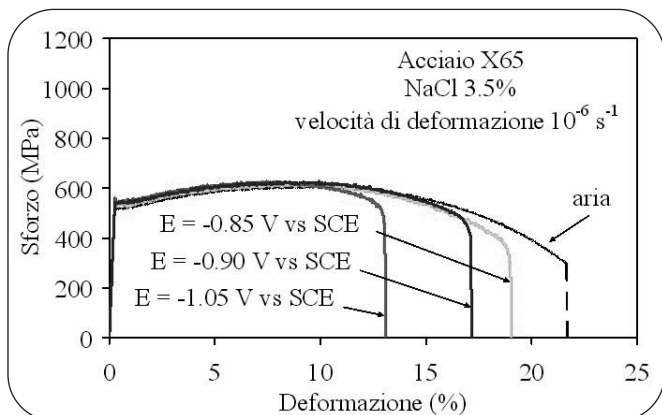
ingresso dell'idrogeno è posto in contatto con una soluzione 3,5% NaCl e polarizzato a -1050 mV vs SCE con un potenziostato ed un contro elettrodo in platino. Il lato d'uscita dell'idrogeno dal metallo è stato posto in contatto con una soluzione 0,1 M NaOH e polarizzato a +200 mV vs SCE. La superficie esposta dell'elettrodo è pari a  $1 \text{ cm}^2$ . La temperatura è stata mantenuta costante a  $25^\circ\text{C}$ . La soluzione nel compartimento catodico (lato di ingresso dell'idrogeno) è stata posta in circolazione per ridurre i gradienti di concentrazione e la formazione di bolle di idrogeno sulla lamina metallica. La corrente anodica al lato di usci-



▲  
Fig. 5

**Coefficiente di diffusione di idrogeno in funzione delle proprietà meccaniche.**

*Hydrogen diffusion coefficient as a function of mechanical properties.*



▲  
Fig. 6

Curve sforzo deformazione ottenute dalle prove di trazione lenta (SSR) sull'acciaio X65B in acqua di mare artificiale sotto protezione catodica alla velocità di deformazione di  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

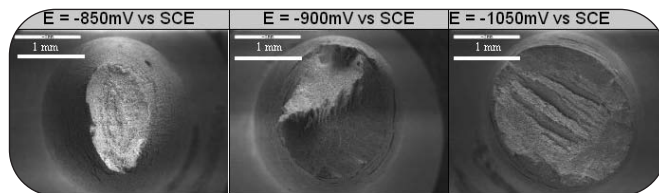
SSR curves obtained on X65B steel, in artificial seawater under cathodic protection, at  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  strain rate.

rispetto agli acciai laminati a caldo. Negli acciai con microstruttura di martensite rinvenuta, l'effetto della finezza della struttura è contrastato dai precipitati finemente dispersi che agiscono come trappole per l'idrogeno, sottraendolo alla diffusione.

Gli acciai laminati a caldo di recente produzione possiedono diffusività ben inferiori all'acciaio X60 prodotto negli anni '60, che ha un contenuto piuttosto elevato di carbonio e zolfo e una microstruttura grossolana con bande di perlite molto evidenti. Questa struttura grossolana può essere ritenuta molto meno efficace nell'intrappolamento dell'idrogeno.

Per caratterizzare il comportamento alla EAC sono stati considerati due parametri che misurano l'effetto ambientale nelle due condizioni critiche per gli acciai strutturali esaminati in questa ricerca, di lenta deformazione plastica e di fatica a bassa frequenza. Il comportamento è stato quindi descritto in termini di strizione normalizzata (Z) e di aumento della velocità di propagazione a fatica dovuto all'ambiente.

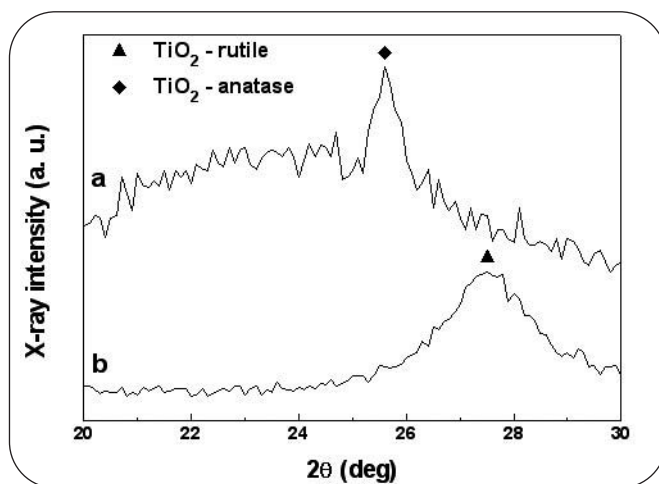
La Fig. 6 riporta un esempio di curve sforzo/deformazione otte-



▲  
Fig. 6

Curve sforzo deformazione ottenute dalle prove di trazione lenta (SSR) sull'acciaio X65B in acqua di mare artificiale sotto protezione catodica alla velocità di deformazione di  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

SSR curves obtained on X65B steel, in artificial seawater under cathodic protection, at  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  strain rate.



▲  
Fig. 7

Effetto del potenziale sulla morfologia di frattura dei provini di acciaio X65B al termine delle prove SSR.

Effect of potential on the morphology of fracture surface of X65B specimens, after SSR tests.

nute attraverso le prove SSR.

In Fig. 7 è riportato a titolo d'esempio, l'aspetto della superficie di frattura dei provini al crescere della polarizzazione catodica. Il parametro di uso comune per valutare la suscettibilità del materiale alla SCC mediante prove SSR si ottiene rapportando al valore misurato in prove di riferimento in aria, la strizione a rottura misurata al termine delle prove in ambiente. In assenza di infragilimento ambientale, la strizione normalizzata è pari ad uno, diminuisce, invece, all'aumentare dei fenomeni di SCC. La Tab. 3 riassume i valori della strizione normalizzata ottenuti per gli acciai nelle prove SSR. L'andamento della curva di fatica in aria segue la legge di Paris per  $\Delta K_{th} < \Delta K < K_{IC}$  (1-R).

$$(1) \quad \left( \frac{da}{dN} \right)_r = C \cdot \Delta K^m$$

I parametri ottenuti dall'esame delle rette di Paris per i diversi acciai sono riassunti in Tab. 4.

E (V vs SCE)	Acciaio							
	X601	X65 A	X65 B	X65 C	X80	X65 M	X85 M	X100 <sup>1</sup>
-0,80	-	-	-	-	1	-	1	-
-0,85	1	0,8	1	0,9	0,9	1 <sup>2</sup>	0,9	1
-0,90	1	0,7	0,8	0,7	1 <sup>2</sup>	1 <sup>2</sup>	1 <sup>2</sup>	1
-0,95	-	-	-	-	0,8	-	0,7	-
-1,05	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6 <sup>2</sup>	0,7 <sup>2</sup>	0,9 <sup>2</sup>	0,7

<sup>1</sup> Cabrini et al.[6]

<sup>2</sup> Prove SSR in soluzione di NaCl 35 g/L

▲  
Tab. 3

Strizioni normalizzate ottenute dalle prove SSR in acqua di mare artificiale e protezione catodica alla velocità di deformazione  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Normalized reduction of area after SSR tests in artificial seawater under cathodic protection, at  $10^{-5}$  strain rate.

Coefficiente di Paris	Acciaio					
	X65 A	X65 B	X65 C	X80	X65 M	X85 M
C	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$
n	3,0	3,1	3,2	3,1	3,1	3,1

▲  
Tab. 4

**Coefficienti di Paris per la fatica in aria nell'intervallo di  $\Delta K$  da 4 a 40 MPa.m<sup>1/2</sup>.**

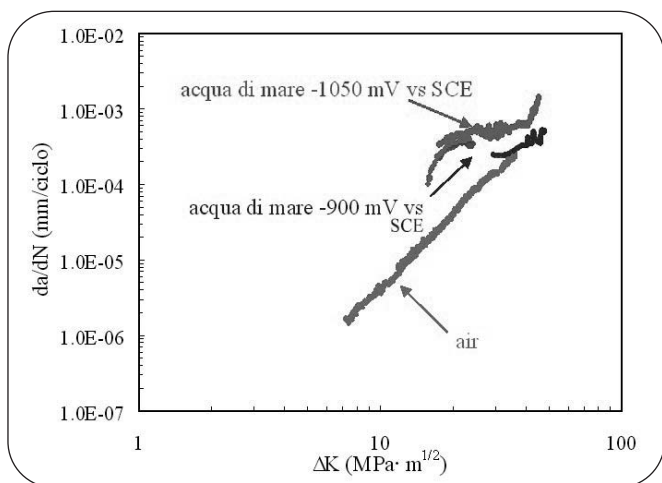
Paris coefficient by fatigue curves in air in the range 4 to 40 MPa.m<sup>1/2</sup>  $\Delta K$ .

In acqua di mare artificiale sotto protezione catodica la velocità di propagazione della cricca aumenta, per valori intermedi del fattore di intensità degli sforzi e basse frequenze. La morfologia di avanzamento della cricca cambia a causa dell'insorgenza dell'infragilimento da idrogeno, come mostrato in Fig. 9. L'effetto accelerante dell'ambiente si manifesta oltre una soglia ( $\Delta K_{eth}$ ) compresa tra 13 e 17 MPa.m<sup>1/2</sup> per i materiali considerati in questo lavoro e tende rapidamente ad un valore costante, per  $\Delta K$  applicato pari o superiore a 20 MPa.m<sup>1/2</sup>. L'effetto è più pronunciato aumentando la polarizzazione catodica da -900 a -1050 mV vs SCE. Per valori elevati del fattore di intensità degli sforzi, la curva si approssima a quella in aria a causa della prevalenza degli effetti meccanici.

Le curve di corrosione-fatica sono state elaborate tramite il modello di Wei e Landes [10]. Tale modello interpreta la velocità di propagazione per corrosione-fatica  $(da/dN)_{c-f}$  come somma di due termini, uno dovuto alla fatica pura  $(da/dN)_f$ , valutabile mediante la legge di Paris, e uno ambientale dovuto alla corrosione  $(da/dN)_c$

$$(2) \left(\frac{da}{dN}\right)_{c-f} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{c-f} + \left(\frac{da}{dN}\right)_f$$

Il modello di Wei e Landes [10], abbina il valore di soglia  $\Delta K_{eth}$  al valore critico  $K_{scc}$  per l'insorgenza della corrosione sotto sforzo e l'aumento della velocità di propagazione dovuto all'ambiente alla velocità di propagazione per corrosione sotto sforzo  $(da/dt)_{scc}$



▲  
Fig. 8

**Curve di fatica in aria e corrosione-fatica in acqua di mare artificiale sotto protezione catodica a differenti potenziali per l'acciaio X65C.**

Fatigue curves in air and in artificial seawater under cathodic protection at different potentials for the X65C steel.

$$(3) K_{scc} = \Delta K_{eth} / (1-R)$$

$$(4) \left(\frac{da}{dt}\right)_{scc} = \left(\frac{da}{dN}\right)_c \cdot 2 \cdot f$$

in cui f è la frequenza della sollecitazione a fatica.

Dalle curve di fatica, è stato così possibile stimare un valore di  $K_{scc}$  tra 30 e 40 MPa.m<sup>1/2</sup>, leggermente decrescente all'aumentare della polarizzazione catodica da -900 mV a -1050 mV vs SCE, indicativo per condizioni di sollecitazione variabile (Tab. 5). La velocità di propagazione della cricca per corrosione sotto sforzo, ottenuta dalle relazioni (2) e (4) risulta praticamente costante al variare del  $\Delta K$ , come illustrato in Fig. 10.

La velocità di propagazione  $(da/dt)_{scc}$  è stata stimata tra 8.10<sup>-5</sup> e 2,6.10<sup>-4</sup> mm/s (Tab. 6). In questo intervallo, i valori crescono leggermente con le proprietà meccaniche dell'acciaio e la pola-

Steel	Potential (mV vs SCE)	$\Delta K_{eth}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$\Delta K_{scc}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
X65 A	-900	14	35
	-1050	13	32,5
X65 B	-900	15	37,5
	-1050	14	35
X65 C	-900	17	42,5
	-1050	15	37,5
X80	-1050	15	37,5
X85 M	-900	14	35
	-1050	14	35

▲  
Tab. 5

**Valori di  $\Delta K_{eth}$  e  $K_{scc}$  stimata dalle curve di corrosione-fatica.**

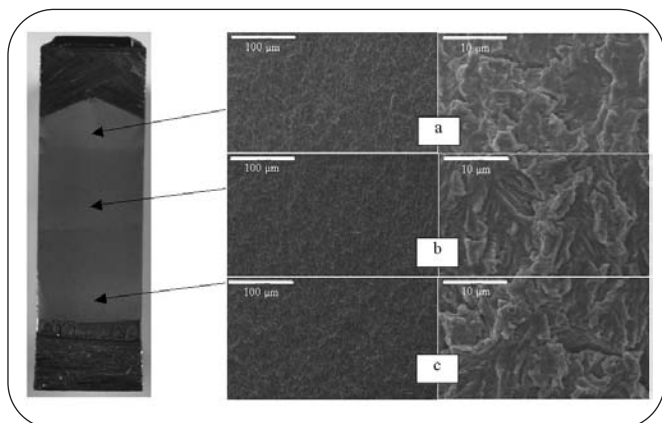
Values of  $\Delta K_{eth}$  and  $K_{scc}$  estimated from corrosion fatigue curves.

Acciaio	-900 mV vs SCE			
	(mm/ciclo)	deviazione standard	(mm/ciclo)	deviazione standard
X65 A	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
X65 B	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
X65 C	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
X65 M	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
X80	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
X85 M	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

▲  
Tab. 6

**Valori medi e deviazione standard del contributo stazionario della corrosione sotto sforzo (mm/ciclo) alla velocità di propagazione della cricca di fatica in acqua di mare artificiale a R 0,6 e 0,2 Hz.**

Average values and standard deviation of stationary corrosion contribute (mm/cycle) to fatigue crack growth rate in artificial seawater at 0.6 R, 0.2 Hz.



▲  
Fig. 9

**Morfologia della superficie di frattura di un provino di acciaio X65 dopo la prova di corrosione-fatica in acqua di mare artificiale a 0,2 Hz e -1050 mV vs SCE: a) pre-cracking in aria, b) propagazione per corrosione-fatica durante la fase a  $\Delta K$  decrescente, c) propagazione per corrosione fatica durante la fase a  $\Delta K$  crescente.**  
Morphology of fracture surface of the steel X65 specimen after fatigue tests at 0,2 Hz in sea water at -1050 mV vs SCE: a) air pre-cracking zones; b) C-F propagation zones during  $\Delta K$  decreasing test; c) C-F propagation zones during  $\Delta K$  increasing test.

rizzazione catodica.

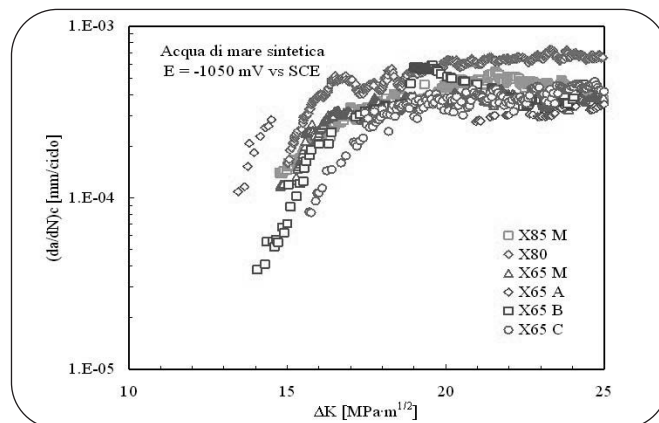
Al potenziale di -900 mV vs SCE, le differenze tra gli acciai sono paragonabili all'errore sperimentale. A -1050 mV vs SCE, gli acciai con microstrutture a bande di ferrite con perlite, bainite o martensite mostrano un aumento della velocità di propagazione della cricca al crescere delle proprietà meccaniche. Un comportamento simile, anche se con differenze meno pronunciate, è riscontrabile anche per gli acciai a struttura di martensite rinvenuta.

Le Fig. 11 e 12 correlano il coefficiente di diffusione di idrogeno con la strizione normalizzata e la velocità di propagazione per corrosione sotto sforzo stimata dalle prove di corrosione-fatica. L'effetto dell'infragilimento da idrogeno diviene più evidente in acciai caratterizzati da una più elevata diffusività dell'idrogeno. Al potenziale di -1050 mV vs SCE, si può notare un raddoppio della velocità di propagazione passando da un acciaio con diffusività di  $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ad un acciaio con diffusività di  $5,10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

La correlazione tra diffusività e i parametri che caratterizzano il comportamento a EAC degli acciai trova certamente spiegazione con il ruolo della diffusione nel trasporto dell'idrogeno verso le zone all'apice della cricca, ove poi insorgono le rotture. L'aumento della diffusività rende disponibile una maggiore quantità di idrogeno cosicché la concentrazione critica per l'insorgere della frattura può essere raggiunta più rapidamente.

Questo trova riscontro nei dati di letteratura per quanto riguarda, ad esempio, l'effetto della temperatura sulla velocità di propagazione per corrosione-fatica. Al crescere della temperatura aumenta il coefficiente di diffusione [13]. I dati di letteratura relativi ad acciai utilizzati per la costruzione di piattaforme [2,3] abbinano a questo un aumento di 4 volte della velocità di propagazione per corrosione-fatica in acqua di mare sintetica, sotto protezione catodica, a  $\Delta K$  pari a  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  passando da  $0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Tuttavia la relazione tra diffusività e suscettibilità del materiale



▲  
Fig. 10

**Contributo della corrosione alla velocità di propagazione della cricca in acqua di mare sintetica a -1050 mV vs SCE, R = 0,6 e 0,2 Hz.**

Corrosion contribution to crack growth rate in seawater at -1050 mV vs SCE, R = 0.6 and 0.2 Hz.

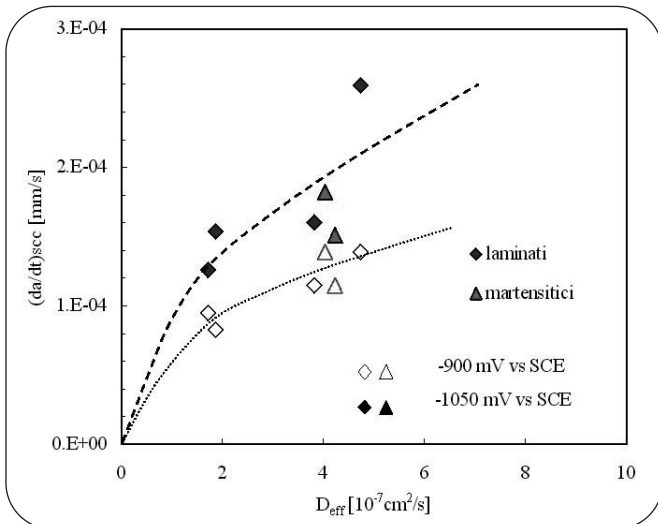
è più complessa. La diffusione dell'idrogeno è drammaticamente influenzata dalla presenza della deformazione plastica, come riscontrato in precedenti ricerche [14]. Così il trasporto dell'idrogeno nella zona deformata abbinata all'apice della cricca non avviene ai valori di diffusività misurati sul materiale non deformato. Inoltre, il trasporto di idrogeno dipende non solo dalla diffusività. Ed è noto che, al crescere della temperatura al di sopra della temperatura ambiente, l'infragilimento da idrogeno diviene meno evidente pur con un considerevole incremento della diffusività perché la concentrazione superficiale dell'idrogeno adsorbito decresce con la temperatura, dal momento che è favorita la reazione di ricombinazione dell'idrogeno a formare la molecola. Inoltre, aumenta la solubilità dell'idrogeno nel reticolo mentre diminuisce la probabilità di intrappolamento in trappole reversibili ed irreversibili.

Nelle condizioni sperimentali delle prove eseguite, la concentrazione superficiale dell'idrogeno è determinata in primo luogo dal potenziale e cresce con la sovratensione al disotto del potenziale di equilibrio dell'idrogeno. Passando da -900 a -1050 mV, si osserva un aumento della velocità di propagazione paragonabile all'aumento connesso con l'incremento della diffusività degli acciai, indicando un ruolo altrettanto significativo pur con una variazione modesta del potenziale.

I dati ottenuti confermano, infine, un effetto della microstruttura che non può essere legato alla sola diffusività. Gli acciai con martensite rinvenuta e con precipitati finemente dispersi mostrano una bassa suscettibilità agli effetti ambientali durante sia le prove SSR che quelle di corrosione-fatica. Queste microstrutture fini sono capaci di distribuire l'idrogeno su un gran numero di trappole e ridurre così la probabilità di raggiungere la concentrazione locale critica per l'insorgenza della frattura.

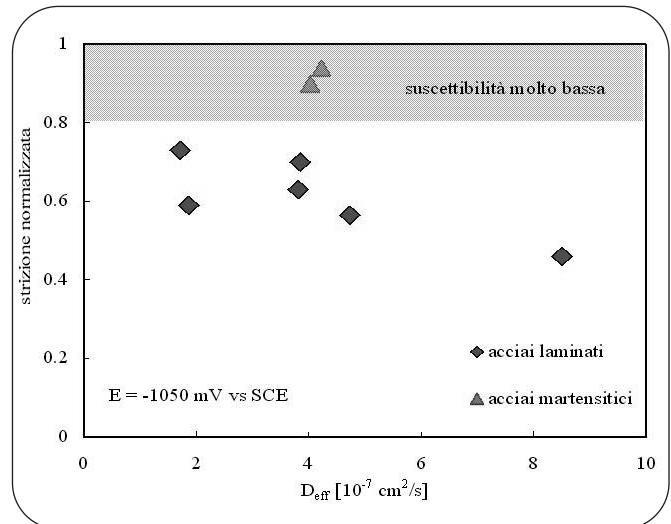
### BIBLIOGRAFIA

- [1] Cabrini M., Pistone V., Sinigaglia E., Tarenzi T., "Unique HSC scenario leads to gas line failure", Oil & Gas Journal, 6, 61-65, (2000)
- [2] P.M.Scott "Effects of environmental on crack propagation", in Developments in fracture mechanics - 1, London Applied Science Publisher LTD, pp.222-253 (1979).
- [3] Jaske et al. "Corrosion fatigue of metals in marine environ-



▲  
Fig. 11

**Velocità di propagazione della cricca per SCC valutata dalle curve di corrosione-fatica in funzione del coefficiente di diffusione di idrogeno.**  
Crack growth rate for SCC evaluated from the corrosion-fatigue curves as a function of hydrogen diffusion coefficient.



▲  
Fig. 12

**Strizione normalizzata in funzione del coefficiente di diffusione di idrogeno (prove SSR in acqua di mare sintetica; velocità di deformazione  $10^5$  s $^{-1}$ ).**  
Normalized reduction of area evaluated from SSR tests as a function of hydrogen diffusion coefficient.

ments" Heidelberg, Springer-Verlag, (1981)

[4] Cigada A., Mazza B., Pastore T., Pedeferra P., "Fatigue Crack Growth of HSLA Steel in Seawater", Metals/Materials Technology Series, 8520-011, America Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 1-7, (1985)

[5] Barsanti L., Cabrini M., Pastore T., Spinelli C., "Effect of microstructure on the behaviour of HSLA steels to hydrogen embrittlement under cathodic protection", Proceedings of EICM04, Banff (Canada), 20th - 24th September 2004, in press.

[6] Cabrini M., Cogliati O., Maffi S., "Effetto della microstruttura sulla diffusione dell'idrogeno in acciai al carbonio per pipeline", La metallurgia italiana, 3, 13-20, (2003)

[7] Cabrini M., Migliardi L., Pastore T., Spinelli C., Synergic Effect Of Cathodic Potential And Strain Rate On Hydrogen Embrittlement Of Different Microstructure Carbon Steels, H-CDI: Hydrogen - Corrosion Deformation Interaction, Jackson Lake Lodge, Wyoming, (2001), p16-21.

[8] Devanathan M.A.V., Stachurski Z., Proc. Roy. Soc. London A 270 90, (1962)

[9] Cabrini M., Pastore T., "Effect of microstructure on hydrogen

diffusion in high strength low alloyed steels", 16th Int. Corr. Congr., Proceedings on CD Rom, Beijing, September 2005

[10] Wei R.P., Landes J.D., "Correlation between sustained-load and fatigue crack growth in high strength steel", Materials Research and Standards 9, 7, (1969)

[11] Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C., Trabanelli G., in Atti del Convegno Nazionale AIM, Associazione Italiana di Metallurgia, Vicenza, November 17-19, (2004)

[12] McBreen J., Nanis L., Beck W., J. Electrochemical Soc. 113, 1218, (1966)

[13] Bollinghaus Th., Hoffmeister H., Middel C., Welding in the World, 37, 1, 16-23 (1996)

[14] Cabrini M., Razzini G., Maffi S., "Evaluation of Hydrogen embrittlement behaviour by means permeation current measure in slow strain rate conditions of a micro-alloyed steel", Materials Science Forum Vols. 286-292 (1998) pp 1245-1256, Trans Tech Publications, Switzerland.

## ABSTRACT

### EFFECT OF HYDROGEN DIFFUSION ON ENVIRONMENTAL ASSISTED CRACKING OF PIPELINE STEELS UNDER CATHODIC PROTECTION

Keywords: steel, corrosion

Pipeline steels can show Environmental Induced Cracking phenomena under slow straining with Hydrogen Embrittlement mechanism under cathodic protection [1]. Hydrogen evolution can take place due to cathodic protection normally used in order to protect the pipeline against general corrosion. The steel is polarized at cathodic potentials in the range  $-0.8$  to  $-1.1$  V vs SCE, but very negative values could be

reached in overprotected areas close to the impressed current anodes. The hydrogen ions reduction reaction takes place on the metal surface, creating adsorbed hydrogen. The adsorbed hydrogen diffuses into the metal owing its solubility in the metal lattice.

In this paper hydrogen permeation tests were carried out according to the electrochemical methods proposed by Devanathan-Stachurski [8] on different pipeline steels (Tab. 1 and Fig. from 1 to 4). The hydrogen diffusivity depends on microstructure of the steel (Tab. 2). Also the tensile properties depend from the microstructure of the steel, so it is possible to observe a correlation between the hydrogen diffusion coefficient and the yield strength of the different steels (Fig. 5). Because hydrogen mainly diffuses through pre-existent paths as ferritic grain boundary

[13], the diffusivity increases for the control rolled steel with respect to hot rolled steel owing to their fine ferritic grain. In the tempered martensite steel, the effect of very fine structures is contrasted by very fine and dispersed precipitates that can act as traps subtracting hydrogen to diffusion. Owing to yield strength depends on ferritic grain dimension and formation of hardening precipitates, a correlation between yield strength and diffusivity can be expected. However, figure 5 also shows important differences in behavior between steel with similar microstructures. The hot rolled steels by recent production have much lower diffusivities than the X60 steel produced in '60s, that has rather high content of carbon and sulfur and coarse microstructure with very pronounced pearlite band. In order to explain such a difference, less efficient hydrogen trapping could be supposed.

The hydrogen diffuses in the metal lattice and concentrates in plastic deformation areas like the crack tip. The EAC phenomena can take place after the hydrogen concentration reaches a critical value.

The hydrogen diffusion coefficients were correlated to the EAC parameters obtained in the SSR tests and in the corrosion fatigue tests. In the SSR tests the environmental effects are related to the decreasing of the reduction of area (Fig. 6-7 and Tab. 3). The ratio between the reduction of area in environment and in air, called normalised reduction of area, is a quantitative index of hydrogen embrittlement: the HE phenomena are more pronounced as this values is lower than one.

The fatigue curves crack growth in air are in agreement with the Paris' law,  $(da/dN)F = Cx\Delta K^n$ . (Tab. 4). In synthetic seawater under cathodic protection, the crack growth rate becomes much higher than the rate measured in air, at intermediate values of stress intensity factor range and low loading frequencies (Fig. 8). The crack growth morphology changes owing to the environmental effects as shown in Fig. 9. The effect is more pronounced as the cathodic polarization increases from -900 to -1050 mV vs SCE. At high stress intensity factor range, the curves in air and in synthetic seawater approach together. Mechanical factors prevail under crack instability conditions, as stress intensity factor approaches material fracture toughness.

The crack growth rate becomes higher than the correspondent value in air above a threshold ( $\Delta K_{eth}$ ) that can be related with a critical value of the maximum stress intensity factor. According to the Model of Wei and Landes [10], such a value can be assumed as an estimation of critical stress intensity factor for SCC (K<sub>SSC</sub>) under cyclic loading

$$(7) \quad K_{SSC} = \Delta K_{eth} / (1-R)$$

Table 5 describes the estimated values of  $\Delta K_{eth}$  and K<sub>SSC</sub>. The steels show K<sub>SSC</sub> of about 30-40 MPa.m<sup>1/2</sup>, slightly decreasing as the cathodic polarization increases from -900 mV to -1050 mV vs SCE. According to the model proposed by Wei and Landes, the crack growth rate can be considered the sum of a pure fatigue contribution  $(da/dN)F$  evaluated by means of Paris' law, and a corrosion contribution  $(da/dN)C$ . Thus the contribution of corrosion can be evaluated by relation (9).

$$(9) \quad \left(\frac{da}{dN}\right)_c = \left(\frac{da}{dN}\right)_{cf} - \left(\frac{da}{dN}\right)_f$$

Fig. 10 shows the corrosion contribution to fatigue crack growth rate calculated by the experimental fatigue and corrosion fatigue curves at -1050 mV vs SCE, as a function of  $\Delta K$ . As  $\Delta K$  increases above 20 MPa.m<sup>1/2</sup>, the contribution due to corrosion approaches a constant value illustrated in the Tab. 6.

It is well known that crack growth rate due to SCC is related to stress intensity factor (K). Crack growth occurs at almost a constant rate  $(da/dt)_{SCC}$  above K<sub>SSC</sub> up to stress intensity factor approaches material fracture toughness. During fatigue cycle, SCC phenomena can only take place during the period of load increasing because during the

decreasing period the crack tip is under compression. Thus, in order to estimate  $(da/dt)_{SCC}$  by the experimental corrosion-fatigue curves the following relation can be adopted, valid for K always above K<sub>SSC</sub> during the loading cycle (that is  $\Delta K > \Delta K^*$ ), by considering the frequency (f):

$$(10) \quad \left(\frac{da}{dt}\right)_{SCC} = \left(\frac{da}{dN}\right)_c \cdot 2 \cdot f$$

At -900 mV vs SCE potential, the differences between the steels are comparable to the experimental scattering. At -1050 mV vs SCE, the steels with microstructures of banded ferrite with pearlite or bainite or martensite inside the bands presented increasing of the cracks rate with the mechanical properties. A similar behaviour, but less pronounced differences, was also observed for the martensitic steels.

Fig. 11 and 12 relate the hydrogen diffusion coefficient with the results of SSR test and the crack growth rates for stress corrosion cracking estimated by corrosion fatigue tests. As hydrogen diffusivity increases, the effect of hydrogen embrittlement in SSR tests and crack propagation becomes more evident. Doubling in crack growth rates can be noted as the diffusivity increases from 2.7.10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s to 5.10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s at the potential of -1050 mV vs SCE.

It usually assumed that Hydrogen embrittlement occurs through mechanisms involving hydrogen transport to the plastic strain zone at the crack tip and a critical concentration for failure initiation.

An increase of hydrogen transportation to the plastic zone of a propagating crack is expected to arise crack growth rates, because the critical content of hydrogen can be reached in a short time. However, a complex situation has to be hypothesized as far as the relation between material susceptibility and hydrogen diffusivity.

Literature data [14,15] confirm an increase of 4 times in crack growth rates of C-Mn steels during corrosion-fatigue tests in seawater under cathodic protection, at 20 MPa.m<sup>1/2</sup>  $\Delta K$  in the range from 0°C a 25°C. This is in accordance with the increasing effect of temperature on diffusion coefficient [16].

On the other hand, it is also well known that with an increase in temperature from room temperature the hydrogen deleterious effect minimizes, in despite of a considerable increase of diffusivity. Actually, hydrogen transport also depends on trapping into the metal and surface concentration of hydrogen adsorbed on steel. The surface concentration decreases with temperature because recombination reaction to produce hydrogen molecule is favored. Decreasing of probability of being trapped by reversible and irreversible traps, and increasing of hydrogen solubility in the lattice also occur.

Under the environmental conditions adopted for testing, the surface concentration of adsorbed hydrogen mainly depends on cathodic polarization, in absence of any hydrogen recombination poison like sulfide. Thus, in order to interpret the experimental data a constant surface concentration could be roughly assumed. The data show an effect of microstructure that cannot only be related to diffusivity. Tempered martensite steels show low susceptibility to environmental effects during both SSR test and corrosion-fatigue test, owing to their fine microstructure with very fine and dispersed precipitate. These fine microstructures are able to distribute hydrogen over spread irreversible traps and reduce probability of reaching local critic hydrogen concentration for cracking initiation.

Finally, the diffusivity measured in this research has been obtained on steel without any deformation during test. Hydrogen diffusion is dramatically influenced by the presence of deformation as found in previous research [17]. Thus, the correlation between steel susceptibility and hydrogen diffusivity shown in Fig. 11 and 12 could be related, at least partially, to the influence of microstructure both on diffusivity and critical condition for the initiation of environmental assisted cracking.