

# Diffusione e intrappolamento dell'idrogeno in acciai per condotte

E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, G. Fumagalli, G. Re, L. Lazzari

*Nel presente articolo è stata applicata la norma standard ISO 17081 per la misura del coefficiente di diffusione dell'idrogeno in due acciai per condotte. Alcuni punti critici della procedura suggerita da questa norma sono analizzati e discussi. In particolare, per lo studio degli effetti dell'intrappolamento dell'idrogeno in specifici siti microstrutturali, sono stati adottati metodi diversi di procedura delle misure: il metodo dei transitori di carica successivi proposto da Turnbull, quello dei transitori parziali proposto da Zakroczymski e infine quello di scarica. Pertanto, per ciascun materiale, sono stati determinati due diversi valori del coefficiente di diffusione: uno che può essere considerato il coefficiente di pura diffusione dell'idrogeno entro il reticolo del materiale e il secondo che, tenendo invece conto anche degli effetti d'intrappolamento, è definito "apparente".*

**Parole chiave:** Acciaio per condotte - Infragilimento da idrogeno - Diffusione d'idrogeno - Intrappolamento - Diffusività reticolare

## INTRODUZIONE

Lo studio dell'interazione tra gli atomi dell'idrogeno che permea un materiale metallico e le discontinuità reticolari (quali vacanze, dislocazioni, bordi di grano, interfacce tra precipitati o inclusioni e matrice, atomi estranei interstiziali o costituzionali) è di grande importanza sia dal punto di vista della ricerca sia da quello applicativo per le conseguenze che tale fenomeno ha sul danneggiamento da idrogeno di molti materiali metallici.

In precedenti attività di ricerca è stato da noi messo a punto un metodo elettrochimico per la carica d'idrogeno di provini di rilevanti dimensioni al fine di misurare le proprietà meccaniche con i metodi della meccanica della frattura [1]. Conseguentemente si è studiato l'effetto dell'idrogeno assorbito sulla tenacità e sulle proprietà di resistenza alla fatica a bassa temperatura di due acciai per condotte [2-4]. Una conclusione assai rilevante di queste prove, in particolare di quelle di fatica, è stata che la cinetica dell'infragilimento meccanico in provini precaricati con idrogeno atomico è controllata dalla velocità di diffusione dell'idrogeno assorbito nel reticolo in modo pressoché uniforme verso l'apice della cricca di fatica avanzante. I dati sperimentali ottenuti nelle prove di fatica sono stati simulati con un modello cosiddetto di "stress corrosion fatigue (SCF)" [6-8]: secondo questo approccio l'infragilimento, dovuto alla diffusione dell'idrogeno verso l'apice della cricca, prende il posto della corrosione sotto sforzo come componente del modello indipendente dal fattore di intensificazione degli sforzi K.

**E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, G. Fumagalli,  
G. Re, L. Lazzari**

*Politecnico di Milano. Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica "Giulio Natta"  
Via Mancinelli, 7, Milano 20131, Italy*

La correlazione tra la diffusione di idrogeno e i fenomeni di environmental assisted cracking, sia per quanto riguarda la velocità di avanzamento delle cricche di fatica sia per quanto riguarda le prove di corrosione sotto sforzo è stata trovata anche da altri autori [5].

Al fine di approfondire le conoscenze sui processi di diffusione d'idrogeno nei materiali oggetto degli studi precedenti [2-4], questi sono stati sottoposti a prove per la misura del coefficiente di diffusione d'idrogeno utilizzando il metodo elettrochimico di Devanathan e Stachurski [9] standardizzato nel 2004 come ISO International Standard 17081 [10].

Nell'applicazione della norma ISO 17081 si devono considerare attentamente due aspetti sia nella conduzione della prova sia nell'interpretazione dei suoi risultati.

Da un lato per la corretta applicazione del metodo di Devanathan e Stachurski l'attività dell'idrogeno sulla superficie della membrana metallica polarizzata catodicamente dovrebbe, soprattutto durante tutto il transitorio di carica, mantenersi rigorosamente costante. Questa condizione è assai difficile da realizzare sperimentalmente e, in assenza di rivestimento di Pd, è stato dimostrato da diversi Autori che l'attività superficiale dell'idrogeno non è costante in molte soluzioni e condizioni sperimentali diverse (galvanostatiche, potenziostatiche, corrosione libera [11-15]). L'attività dell'idrogeno sulla superficie polarizzata catodicamente tende a stabilizzarsi solo dopo tempi molto lunghi e assai superiori ai tempi usuali del transitorio di corrente anodica durante il quale viene misurato il coefficiente di diffusione apparente dell'idrogeno.

In secondo luogo, nei metalli e leghe d'interesse industriale, la diffusione non segue semplicemente le leggi di Fick ma fenomeni d'intrappolamento più o meno reversibile interferiscono con la pura diffusione controllata dalla differenza di concentrazione locale dell'idrogeno. Questi fenomeni di intrappolamento modificano in modo molto

rilevante il coefficiente apparente di diffusione [16] che diviene pertanto un parametro che misura non solo la diffusione ma anche le cinetiche di reazione dell'idrogeno con i diversi possibili siti trappola: vacanze, dislocazioni, bordi di grano, interfacce tra matrice e inclusioni o precipitati, atomi di soluto, ecc. [17-20].

La natura delle trappole negli acciai è stata classificata da Pressouyre [19] nel seguente modo: "a reversible trap is one at which hydrogen has a short residence time at the temperature of interest with an equivalent low interaction energy. On the other hand for the same conditions an irreversible trap is one with a negligible probability of releasing its hydrogen".

Oriani [17] nel 1993 descrive invece le trappole come: "any structural imperfection or impurity atom with which dissolved hydrogen interacts attractively will cause the hydrogen atom to spend more time in its vicinity than at a normal lattice site, chiefly because the activation energy for escape from a tight-binding site will be increased approximately by the binding energy".

Secondo Turnbull [20] è possibile separare l'effetto delle trappole reversibili da quelle irreversibili ripetendo la prova di permeazione (transitorio di carica seguito da quello di scarica di idrogeno) due o più volte sullo stesso provino. Durante il primo transitorio di carica, protratto per tempi adeguatamente lunghi, sia le trappole reversibili sia quelle irreversibili raggiungono le loro condizioni di stazionarietà, nel transitorio di scarica che segue solo le trappole reversibili possono rilasciare l'idrogeno accumulato e quindi essere di nuovo attive nella carica successiva. Applicando questa procedura a un acciaio martensitico al 13% di cromo Turnbull [20] ha ottenuto una serie di curve di carica che seguono piuttosto bene questo modello e il valore del coefficiente di diffusione apparente aumenta di un ordine di grandezza tra la prima e la seconda curva di permeazione. Tuttavia tale valore, essendo influenzato dal funzionamento delle trappole reversibili, risulta di due ordini di grandezza inferiore alla miglior stima del coefficiente di diffusione reticolare della struttura ccc del ferro puro ( $7.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Il medesimo risultato è stato ottenuto da Pressouyre e Bernstein [19] anche se nelle prove da loro condotte l'effetto sembra un poco più rilevante in Ferrovac-E, acciaio molto puro rispetto a quello di confronto contenente 1.5% di titanio: quest'ultimo materiale ha un forte effetto d'intrappolamento come è dimostrato nel medesimo articolo. Nel Ferrovac-E la curva di permeazione d'idrogeno sembra seguire piuttosto bene la seconda legge di Fick e il coefficiente di diffusione apparente aumenta di un fattore di circa 4 tra la prima e la seconda permeazione. Al contrario nell'acciaio al 1.5% di titanio le curve di permeazione non mostrano una forma sigmoidale regolare, come previsto dalla legge di Fick, e il rapporto tra i coefficienti di diffusione è di circa 2/3.

I risultati di Addach e al. [15], al contrario, mostrano che in ferro puro la seconda curva di permeazione è in generale più lenta della prima (minore coefficiente di diffusione apparente) e quando in rari casi la seconda è più veloce; que-

sti Autori attribuiscono il fenomeno a una non completa scarica dell'idrogeno tra le due permeazioni successive. Zakroczymski [21, 22] invece adotta una diversa procedura sperimentale consistente nel saturare le trappole reversibili e irreversibili con un lungo tempo di polarizzazione in condizioni di polarizzazione costanti e nell'imporre quindi una limitata variazione della corrente catodica, prima in incremento quindi in decremento, realizzando così due cicli parziali rispettivamente di carica e di scarica. Imponendo una variazione modesta a partire da una condizione di stazionarietà, si induce una perturbazione molto contenuta sia rispetto ai fenomeni elettrochimici, sia rispetto alle reazioni d'intrappolamento: è così possibile misurare un valore del coefficiente di diffusione assai prossimo a quello puramente reticolare: ad esempio, per il ferro ARMCO viene misurato un valore pari a  $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [22].

Sempre in [21, 22] Zakroczymski mostra come si possano ottenere informazioni sul coefficiente di diffusione reticolare e sugli effetti d'intrappolamento reversibile analizzando le curve di scarica dell'idrogeno. Infatti tali curve, nella loro fase iniziale, sono controllate dalla pura diffusione reticolare e seguono il modello matematico di Naniš e Namboodhiri [23] basato sulla seconda legge di Fick; successivamente, dopo un tempo molto breve (alcuni secondi nelle condizioni di prova adottate da questo Autore), le trappole reversibili incominciano a rilasciare idrogeno e, dopo pochi minuti, tale reazione diviene il fenomeno controllante il processo. La differenza tra l'integrale della curva di scarica sperimentale e quella teorica, calcolata con il coefficiente di diffusione stimato nella fase iniziale del fenomeno, fornisce una misura dell'idrogeno intrappolato reversibilmente che viene rilasciato dal lato anodico della membrana metallica.

Al fine di confrontare i risultati ottenibili dalle diverse metodologie di prova prima illustrate, nelle nostre prove sono state applicate le diverse procedure ai materiali oggetto dei nostri precedenti studi relativi all'effetto dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche degli acciai a bassa temperatura [1-4].

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

### Materiali

Le prove sperimentali sono state condotte su campioni ottenuti da due sezioni di tubo senza saldatura di grosso spessore in acciaio microlegato al C-Mn del tipo API 5L X65 e in acciaio al  $2 \frac{1}{4}$  Cr-1Mo ASME SA-182 F22 già caricati con idrogeno e sottoposti a prove meccaniche in un precedente programma di ricerca [1-4]. Questi acciai, largamente usati nell'industria dell'estrazione e del trasporto dell'olio e del gas naturale, sono stati forniti da una normale produzione industriale in qualità "sour service" e le caratteristiche metallurgiche di specifica sono state ottenute con trattamento di tempra e rinvenimento. In Tab. 1 è riportata la composizione chimica dei materiali. L'acciaio X65 ha una microstruttura costituita da ferrite equiassica e aciculare con carburi finemente dispersi. La microstruttura dell'acciaio F22 è invece tipica di una martensite rinvenuta con grani di ferrite allungati e carburi dispersi. Entrambi i materiali sono piuttosto omogenei, non

Steel	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Al
F22	0.11	0.28	1.187	0.007	0.017	0.17	0.15	0.42	0.023	<0.06	<0.01	0.03
X65	0.14	0.11	0.43	0.001	0.003	2.25	1.04	0.08	0.023	<0.01	<0.01	0.04

Tab. 1 - Composizione chimica dei materiali (% in peso)

Tab. 1 - Chemical composition of steel samples (wt %)

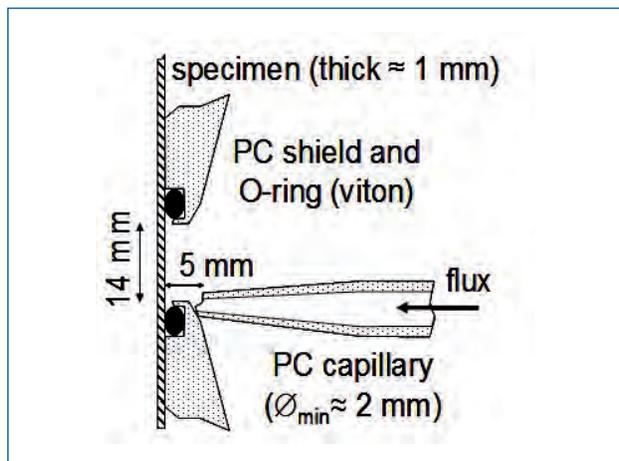


Fig. 1 - Schema della sonda d'immissione per la soluzione catodica, tale sonda è usata anche come capillare di Haber-Luggin per la misura del potenziale.

Fig. 1 - Schematic view of the probe for the entry of the cathodic solution. The probe is also used as Haber-Luggin capillary for the measurement of potential

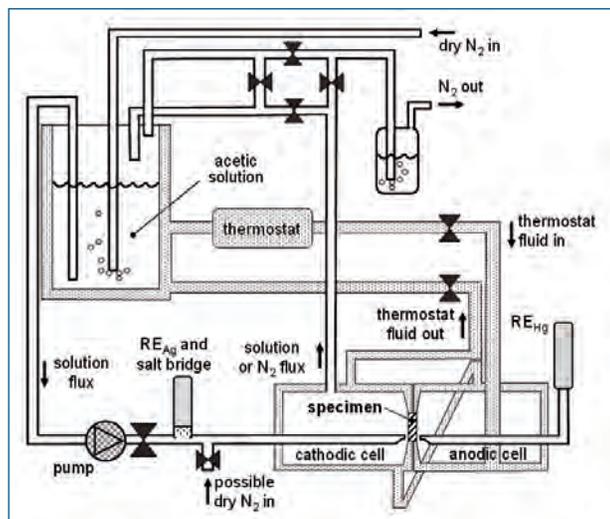


Fig. 2 - Rappresentazione schematica dell'intero apparato sperimentale.

Fig. 2 - Schematic representation of permeation test set-up.

sono evidenti differenze tra le differenti posizioni (interno, centro, esterno) e orientamenti (longitudinale e trasversale). La forma delle inclusioni è rotonda (inclusioni globulari di tipo D), come ci si aspetta per un materiale "sour service" trattato con calcio, non sono presenti inclusioni di forma allungata. In direzione longitudinale e trasversale la densità e il diametro medio delle inclusioni sono simili. Ulteriori dettagli sulle caratteristiche microstrutturali e sulle proprietà meccaniche sono riportati nei riferimenti [1-4]. I campioni per le prove di permeazione erano costituiti da lamine, di dimensioni  $\approx 20 \cdot 40 \text{ mm}^2$  e spessore  $1 \pm 0.4 \text{ mm}$ , che sono state ottenute sezionando un tratto di tubo perpendicolarmente rispetto al suo raggio al fine di simulare una diffusione radiale dell'idrogeno. Dopo il taglio i provini sono stati trattati a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  per 1 ora in modo da rimuovere l'idrogeno eventualmente presente nel materiale tal quale senza alterarne in alcun modo la microstruttura. La preparazione della superficie è consistita in una levigatura alle carte abrasive di granulometria decrescente fino a 1200 grit (abrasivo = carburo di silicio SiC, fluido di raffreddamento = acqua).

### Apparato sperimentale

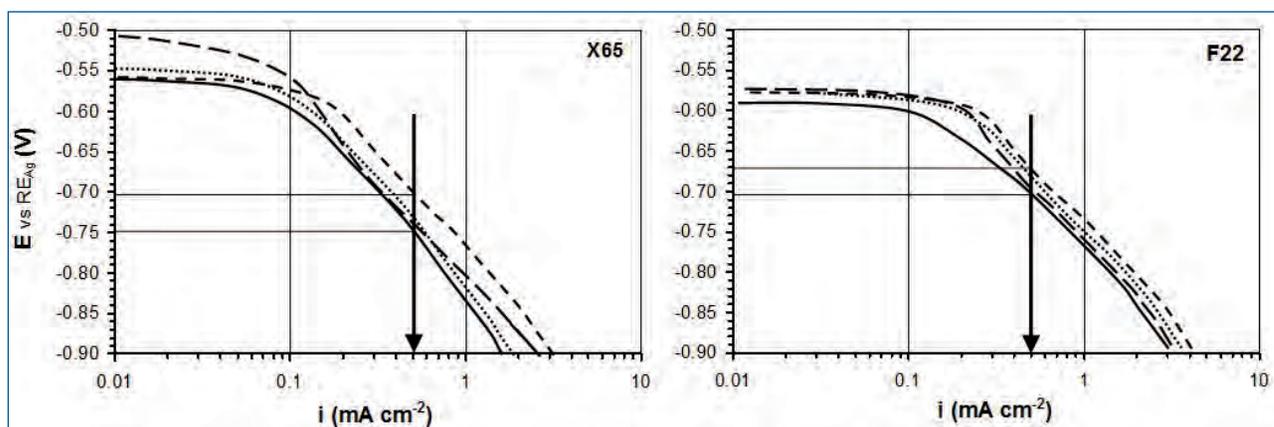
Le prove di permeazione sono state condotte secondo la norma ISO 17081 [10] in una cella in vetro a due scomparti del tipo di Devanathan e Stachurski. Il sistema di chiusura delle celle e di supporto del provino è stato realizzato in policarbonato e in polivinilcloruro e le tenute erano co-

stituite da O-ring in Viton®. L'area del campione esposta alla soluzione catodica (ingresso dell'idrogeno) era di  $1,54 \text{ cm}^2$  e il rapporto tra l'area anodica (uscita dell'idrogeno) e quella catodica era di 0,9.

Come soluzione catodica si è adottato:  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) +  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) ( $\text{pH}=4.2$ ). Tale soluzione è stata fatta fluire con continuità sulla superficie elettrodica mediante circolazione con pompa peristaltica (portata  $\approx 10 \text{ L h}^{-1}$ , velocità all'uscita della sonda di alimentazione  $\approx 1 \text{ m s}^{-1}$ ) da un serbatoio da 5 L entro il quale la soluzione era mantenuta priva d'ossigeno con gorgogliamento di azoto. Il potenziale d'elettrodo è stato misurato mediante un elettrodo di riferimento a doppia giunzione del tipo  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}/\text{}$  ( $E \approx 0.200 \text{ V vs. SHE}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), il contro elettrodo era invece costituito da un filo di Pt di superficie di circa  $1,5 \text{ cm}^2$ , la sonda d'immissione della soluzione aveva anche la funzione di capillare di Haber-Luggin (Fig. 1).

La cella anodica dell'apparato era invece riempita con  $250 \text{ cm}^3$  di soluzione stagnante di  $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$  non deaerata. L'elettrodo di riferimento impiegato nello scomparto anodico era  $\text{Hg}/\text{HgO}/2.5\% \text{ KOH}$  ( $= 0.446 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ) avente un potenziale di  $-0.08 \text{ V}$  rispetto a  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , mentre il contro elettrodo era uguale a quello catodico.

La temperatura di tutto il sistema è stata mantenuta pari a  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante opportuno termostato (Fig. 2). Tutti i potenziali riportati in seguito sono riferiti a quello di  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}/\text{}$ .



**Fig. 3 - Prove di scansione potenziodinamica a  $3.6 \text{ V h}^{-1}$  dopo tempi diversi di polarizzazione catodica statica a  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  in soluzione acetica: — 0 h X65, 0.25 h F22; ..... 3.50 h X65, 1.5 h F22; - - - - 7 h X65, 4 h F22; - - - - 22 h X65, 20 h F22.**

Fig. 3 - Potentiodynamic polarisation tests at  $3.6 \text{ V h}^{-1}$  after different time of potentiostatic cathodic polarisation at  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  in acetic solution: — 0 h X65, 0.25 h F22; ..... 3.50 h X65, 1.5 h F22; - - - - 7 h X65, 4 h F22; - - - - 22 h X65, 20 h F22.

### Preparazione della superficie anodica

Prima della prova la superficie del provino da polarizzare anodicamente è stata passivata in soda o ricoperta da un sottile strato di Pd depositato per via elettrochimica, quest'ultimo processo è stato impiegato al fine di garantire l'ossidazione quasi-quantitativa dell'idrogeno che vi affluisce per diffusione attraverso la membrana. Per tale operazione si è adottata la seguente procedura:

1. levigatura del provino alla carte abrasive (fino 1200 grit) e quindi sgrassaggio in alcool etilico con ultrasuoni;
2. schermatura della superficie con un nastro in kapton®, lasciando scoperta un'area  $\approx 2,2 \text{ cm}^2$ ;
3. decapaggio in HCl 37% fino a osservare un abbondante e uniforme sviluppo d'idrogeno su tutta la superficie esposta (alcuni s);
4. palladiatura in soluzione  $28.5 \text{ \% NH}_4\text{OH} + 5 \text{ g L}^{-1}$  di  $\text{PdCl}_2$  ( $\text{pH} > 14$ ), densità di corrente  $-2 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $E \text{ vs Ag/AgCl} = -1.00 \text{ V}$ ), 5 min, il rivestimento così ottenuto ha uno spessore  $\approx 0.1 \text{ mm}$ ;
5. risciacquo in acqua distillata e poi in alcool etilico;
6. rimozione dello schermo e risciacquo finale con ultrasuoni in tricloroetilene e quindi in alcool etilico.

## RESULTATI E DISCUSSIONE

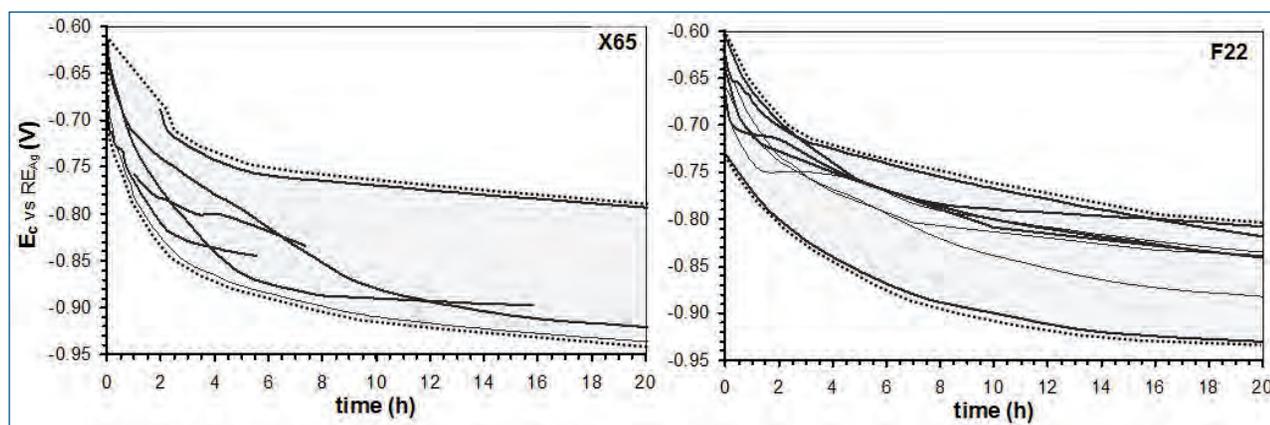
### Comportamento catodico

Per una corretta applicazione della norma ISO 17081, la prima condizione, già menzionata nell'introduzione, è che l'attività dell'idrogeno sulla superficie della membrana metallica polarizzata catodicamente deve essere rigorosamente costante, soprattutto durante tutto il transitorio di carica dove viene stimato il coefficiente di diffusione. Per verificare questa condizione nelle nostre condizioni sperimentali si è dapprima studiato il comportamento catodico degli acciai in esame in soluzione acetica in due modi. Innanzitutto si sono effettuate prove di scansione potenziodinamica a una velocità di  $3.6 \text{ V h}^{-1}$  su campioni preven-

tivamente polarizzati a  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  per tempi diversi (da 0 a 22 h); i risultati sono riportati in Fig. 3. Le pendenze di Tafel delle curve sono dell'ordine di  $-240 \text{ mV/decade}$ , valore che è più alto di quello normalmente misurato in questo tipo di prova ma in buon accordo con quello trovato da Veloz e Gonzalez [24] su acciai in soluzione acetica. Quando il tempo di polarizzazione catodica statica aumenta, il potenziale catodico varia in un intervallo piuttosto limitato. In particolare, alla densità di corrente adottata nelle prove di permeazione pari a  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  il potenziale varia di circa  $0.05 \text{ V}$  per l'acciaio X65 e di circa  $0.03 \text{ V}$  per l'F 22 in una ventina di ore senza mostrare alcuna tendenza specifica. D'altra parte il fatto che la pendenza della retta di Tafel non cambia indica che il meccanismo elettrochimico di riduzione d'idrogeno al catodo rimane il medesimo.

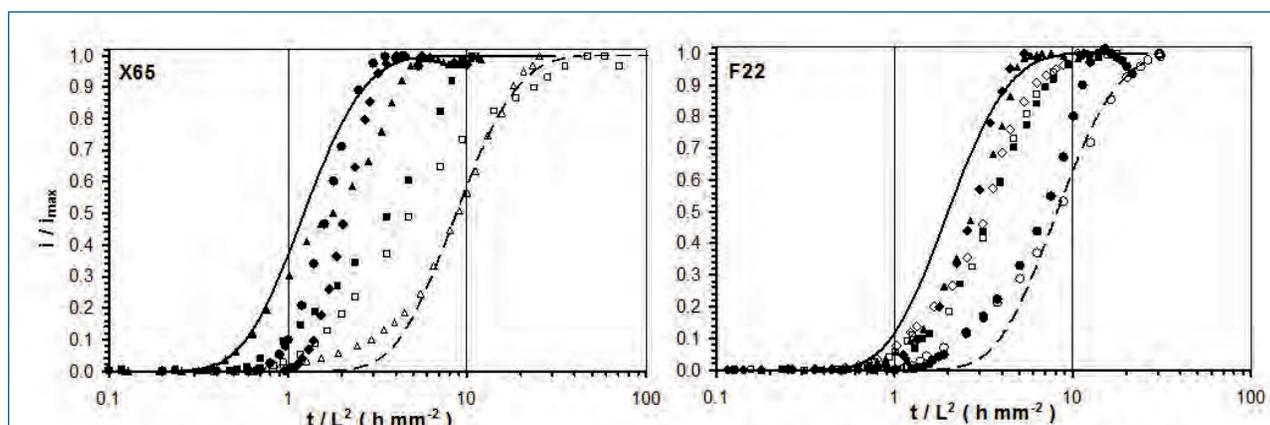
Il secondo metodo adottato per il controllo della variazione delle condizioni catodiche è consistito nella misura in continuo del potenziale catodico in condizione di polarizzazione a densità di corrente costante. I risultati sono riportati nella Fig. 4: a una densità di corrente di  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ , il potenziale elettrodico diminuisce da circa  $-0.6 \text{ V}$  a circa  $-0.95 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  per entrambi gli acciai esaminati in 24 ore e le variazioni più pronunciate si hanno nella prima decina di ore ovvero proprio nel periodo del transitorio di corrente dove viene stimato il coefficiente di diffusione apparente secondo la norma ISO 17081. Rispetto ai risultati delle prove potenziodinamiche riportati in Fig. 3 si devono rilevare due differenze significative: la variazione del potenziale è sempre negativa e il valore totale di tale variazione in una ventina di ore è di circa  $-0.35 \text{ V}$ , assai maggiore di quello riscontrato nelle prove prima citate.

Il decremento del potenziale potrebbe essere associato alla variazione nel tempo dell'attività di idrogeno adsorbito sulla superficie del metallo oppure all'alcalinizzazione della soluzione catodica nello strato limite adiacente all'elettrodo, anche se riteniamo che questa seconda possibile spiegazione sia meno valida nelle nostre condizioni



**Fig. 4 - Variazione del potenziale catodico durante la polarizzazione a  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , in soluzione acetica; — 1° transitorio; - - - 2° transitorio.**

*Fig. 4 - Variation of cathodic potential under galvanostatic charging ( $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) at  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , in acetic solution; — 1° transient; - - - 2° transient*



**Fig. 5 - Curve anodiche di permeazione d'idrogeno su campioni di acciaio F22 e X65, corrente di carica catodica  $i_c = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Simboli diversi si riferiscono a campioni diversi, i simboli pieni alla prima permeazione, quelli vuoti alla seconda. Curve teoriche di Fick calcolate per il minimo o il massimo valore di  $D$ : —  $D_{max} = 3.1$  e  $1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per X65 e F22 rispettivamente; - - -  $D_{min} = 0.44$  e  $0.47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per X65 e F22.**

*Fig. 5 - Hydrogen permeation transients for F22 and X65 specimens under cathodic charging ( $i_c = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Different symbols refer to different specimens, closed symbols are related to the first permeation transient, open symbols to the second one. Theoretical Fick's law curves calculated for maximum and minimum apparent  $D$  values: —  $D_{max} = 3.1$  and  $1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for X65 and F22 respectively; - - -  $D_{min} = 0.44$  and  $0.47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for X65 and F22.*

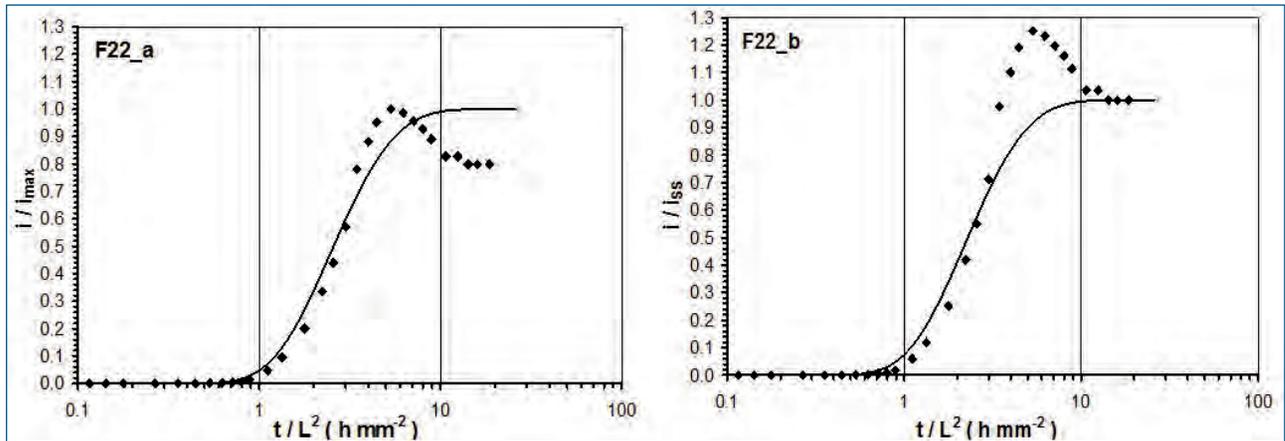
sperimentali. Infatti nelle prove da noi condotte la soluzione catodica è una soluzione tampone fluente a velocità piuttosto elevata contro la superficie catodica, ci si deve quindi aspettare che la variazione del pH sulla superficie elettrodica sia limitata a uno strato molto sottile e che la stazionarietà del valore di pH sia raggiunta in un tempo molto breve.

### Misure di permeazione in carica

Le prove di permeazione sono state condotte secondo la norma ISO 17081 [10] e le curve di transizione della corrente anodica così ottenute sono riportate nella Fig. 5. Nella rappresentazione dei risultati si è adottato il seguente criterio: sull'asse y si è riportato il parametro adimensionale  $i/i_{max}$  in scala lineare, mentre per l'asse x, in scala loga-

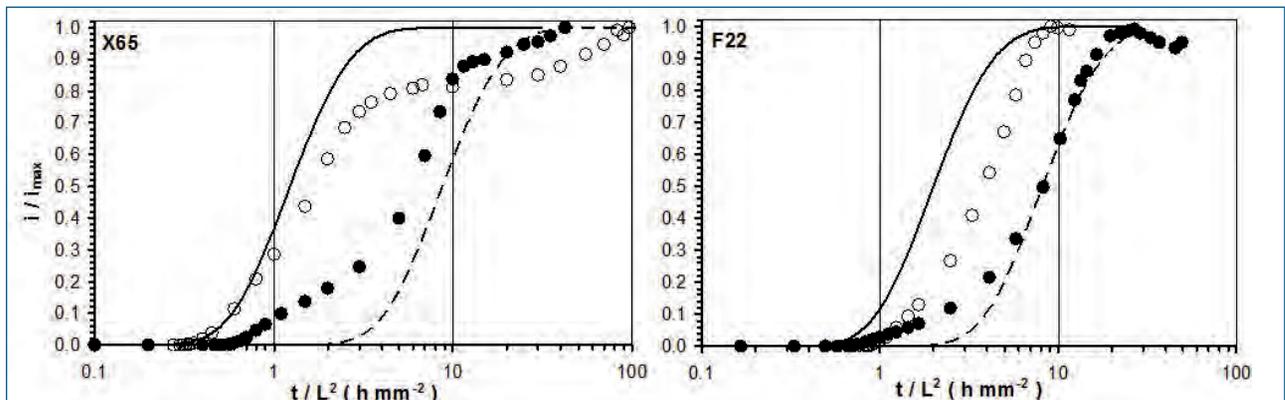
ritmica, si è adottato il parametro  $t/L^2$ , cioè il tempo diviso il quadrato dello spessore del provino, tale parametro non è adimensionale ma permette di rappresentare i risultati in modo indipendente dallo spessore dei provini che varia in un intervallo tra 0,6 e 1,4 mm. In questo modo le diverse curve dipendono unicamente dal coefficiente (apparente) di diffusione e diviene molto facile il confronto tra i valori di  $D$  misurati in due diverse prove a pari valore di  $i/i_{max}$  poiché il rapporto tra due valori di  $D$  corrisponde alla distanza tra le curve misurata lungo l'asse x.

Le curve di permeazione presentano l'attesa forma sigmoideale nel loro tratto di crescita ma, una volta raggiunto il valore massimo,  $i_{max}$ , la corrente non rimane costante ma decresce lentamente tendendo a un valore stazionario,  $i_{ss}$ , solamente dopo tempi molto lunghi. Pertanto per poter



**Fig. 6 - Confronto tra due possibili modalità di normalizzazione dell'asse y: a) rispetto alla corrente massima, b) rispetto a quella stazionaria.**

*Fig. 6 - Comparison between two different y-axis normalization: a) vs. maximum current, b) vs. steady state current.*



**Fig. 7 - Curve anodiche di permeazione d'idrogeno su campioni di acciaio F22 e X65, corrente di carica catodica  $i_c = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , superficie anodica ricoperta con Pd. Simboli diversi si riferiscono a campioni diversi, i simboli pieni alla prima permeazione, quelli vuoti alla seconda. Le curve teoriche sono le medesime di Fig. 5.**

*Fig. 7 - Hydrogen permeation transients for F22 and X65 specimens under cathodic charging ( $i_c = -0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ); Pd coated anode. Different symbols refer to different specimens, closed symbols are related to the first permeation transient, open symbols to the second one. The theoretical curves are the same of Fig. 5.*

confrontare in modo significativo le diverse curve sperimentali si è adottato  $i_{max}$  come valore di normalizzazione della corrente; la Fig. 6 dimostra chiaramente la differenza nella rappresentazione del medesimo risultato utilizzando  $i/i_{max}$  invece di  $i/i_{ss}$  sull'asse y.

In Fig. 5 il primo transitorio di permeazione per ciascuna prova è riportato con simboli pieni mentre i simboli vuoti indicano il secondo transitorio effettuato dopo la scarica completa dell'idrogeno assorbito reversibilmente secondo la procedura indicata al par. 9.11 della norma ISO 17081. Le due curve teoriche rappresentate in figura sono state ottenute usando la soluzione di Fourier della seconda legge di Fick con i valori massimo e minimo del coefficiente di diffusione apparente (tra  $0.44$  e  $3.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'X65 e tra  $0.47$  e  $1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'F22).

In alcune prove la superficie anodica del provino è stata ricoperta galvanicamente con un sottile strato di Pd, i risultati sono riportati nella Fig. 7. Le curve di permea-

zione normalizzate ottenute con rivestimento in Pd sono contenute nella medesima banda di dispersione di quelle ottenute con campioni solo passivati. La differenza più rilevante sta invece nel valore della corrente massima di permeazione che passa da  $1 \div 4 \mu\text{A cm}^{-2}$  dei campioni passivati a  $13 \div 16 \mu\text{A cm}^{-2}$  in quelli con Pd.

Un'altra differenza fra campioni passivati e quelli palladiati è che nel secondo caso il secondo transitorio di permeazione è leggermente più veloce (2-4 volte) della prima anche se questo risultato, che pur rimane all'interno della banda di dispersione, va confermato con un numero più elevato di prove.

Se si considera la sola prima permeazione (simboli pieni nelle Figg. 5 e 7), si evince innanzitutto che la riproducibilità delle prove è piuttosto bassa e la dispersione dei dati sperimentali è tale per cui il coefficiente di diffusione misurato sul medesimo materiale varia di un fattore pari ad almeno circa 3 volte. Tenuto conto che le prove sono state eseguite seguendo la procedura indicata nelle standard ISO 17081,

è difficile dire se tale irriproducibilità è intrinseca alla prova o piuttosto legata alla inevitabile disomogeneità dei materiali tecnici quali quelli da noi utilizzati in queste prove (ad es. piccole variazioni di composizione e/o microstruttura lungo l'asse del tubo o entro lo spessore).

Al fine di verificare se l'ossidazione dell'idrogeno all'anodo fosse completa nelle condizioni operative da noi adottate si è seguita la procedura indicata al punto 9.10 della norma ISO 17081: in una prova, quando la corrente anodica aveva raggiunto un valore stazionario il potenziale anodico è stato incrementato a gradini successivi da + 0.10 a + 0.42 V vs. Ag/AgCl e quindi successivamente riportato a +0,10 V. Al variare del potenziale la corrente anodica, misurata in continuo, aveva un picco d'incremento quindi scendeva per portarsi a un nuovo valore stazionario in pochi minuti; il valore della corrente stazionaria cresceva col potenziale in modo abbastanza limitato ovvero ad un incremento del potenziale di 0.32 V corrispondeva un incremento della corrente di circa il 40% mentre quando il potenziale era riportato a +0.10 V a fine prova la corrente ritornava al valore iniziale. Si è dovuto concludere che nelle nostre condizioni sperimentali non vi era evidenza che la corrente anodica tendesse ad un valore asintotico all'aumentare del potenziale come è invece indicato al punto 9.10 della norma ISO 17081.

I campioni passivati e quelli palladiati dal lato anodico danno valori di corrente massima molto diversi ma le curve sperimentali normalizzate rispetto a tale parametro sono simili e ricadono nella medesima banda di dispersione,

$i / i_{max}$	1%	3.55%	10%	63%
$\tau = (D \cdot t) / L^2$	0.04	0.05	0.06	0.17
$M = 1 / \tau$	25.4	19.8	15.1	5.9

**Tab. 2 - Valori del coefficiente M dell'eq. (1) per diversi valori di  $i/i_{max}$**

Table 2 - Theoretical M values of eq. (1) for different  $i/i_{max}$  values

come è ben dimostrato dalle Figg. 5 e 7. Quindi i risultati di entrambi i tipi di preparazione possono essere utilizzati per misurare il coefficiente di diffusione che dipende dal rapporto  $i/i_{max}$ , ma i campioni passivati sottostimano largamente quei parametri che dipendono dal valore di corrente come il flusso totale d'idrogeno o la sua concentrazione.

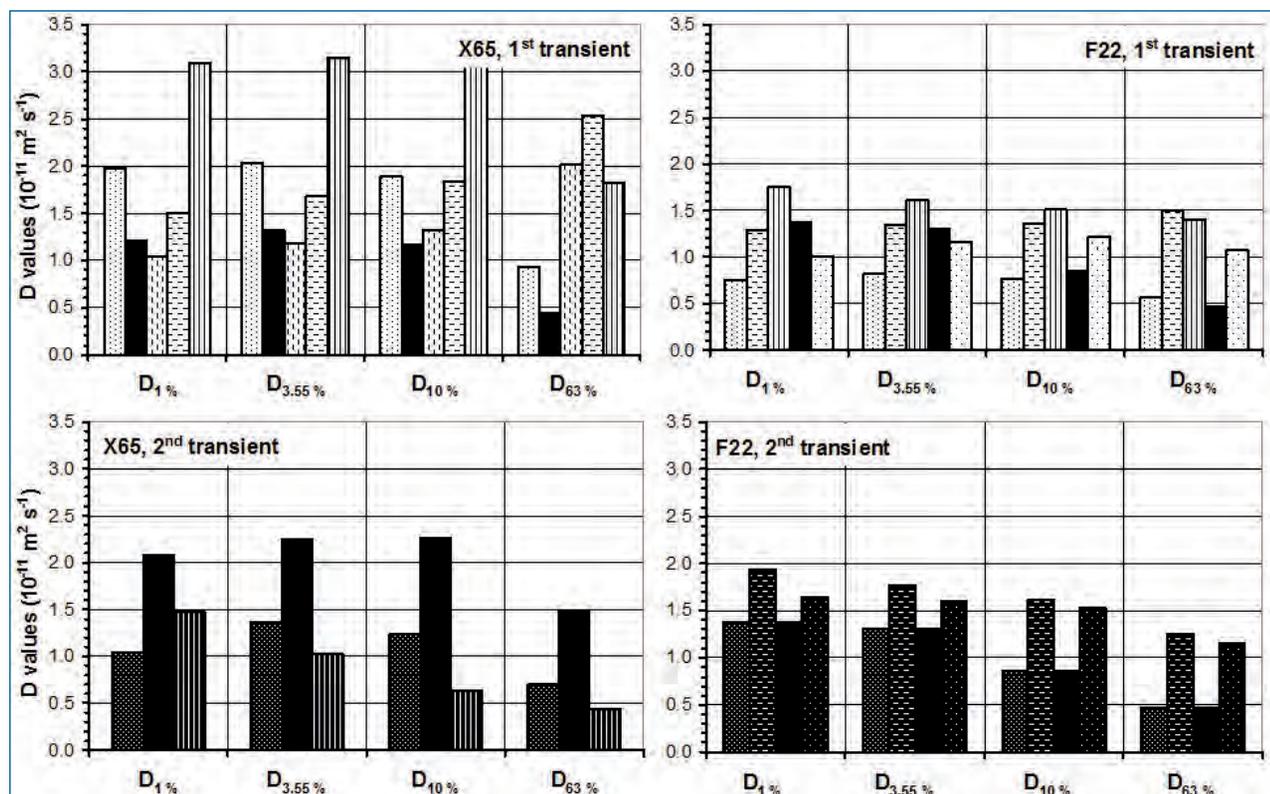
### Calcolo del coefficiente di diffusione in carica

In letteratura [9, 26] sono stati proposti e applicati molti metodi per il calcolo del coefficiente di diffusione dalle prove di permeazione. A partire dalle leggi di Fick il metodo più semplice si basa sull'uso dell'equazione seguente:

$$D = L^2 / Mt \quad (1)$$

dove L è lo spessore della membrana, t il tempo corrispondente a un definito valore del rapporto  $i/i_{max}$  e M è una costante legata a t nel modo indicato in Tab. 2.

In Fig. 8 sono riportati i valori del coefficiente di diffusione



**Fig. 8 Coefficiente di diffusione apparente d'idrogeno per F22 e X65 a 20 °C. Sopra: 1a polarizzazione, sotto: 2a polarizzazione. Barra nera: campioni con anodo rivestito con Pd.**

Fig. 8 Apparent hydrogen diffusion coefficient for F22 and X65 specimens at 20 °C; top: 1st polarization transient and bottom: 2nd transient. Black bar: specimens with Pd coated anode

D calcolati nel primo e nel secondo transitorio di permeazione, per diversi valori di  $i/i_{\max}$  e per entrambi i materiali. La Fig. 8 dimostra molto chiaramente che il valore di D apparente non rimane costante durante una singola prova ovvero un solo parametro non è sufficiente a descrivere completamente una curva di permeazione. Se ne deduce che il fenomeno non è controllato unicamente dalla diffusione dell'idrogeno entro un reticolo che si possa assumere ragionevolmente omogeneo, ma sono attive una o più reazioni d'intrappolamento dell'idrogeno atomico con diversi siti reticolari, ciascuna con la propria cinetica. Inoltre nelle diverse prove non è possibile individuare una tendenza costante nella variazione di D in funzione del valore di  $i/i_{\max}$ .

Il coefficiente di diffusione apparente varia tra  $0.45$  e  $3.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'acciaio X65 e tra  $0.47$  e  $1.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'F22, inoltre l'X65 ha un coefficiente medio leggermente superiore all'F22, cioè  $1.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  contro  $1.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , la medesima tendenza si osserva se si considerano solo i provini ricoperti con Pd.

Nei provini passivati, inoltre, il secondo transitorio ha un coefficiente di diffusione più basso del primo nell'X65 ( $0.44$  contro  $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), mentre per l'F22 è nel medesimo campo di variazione ( $0.47$  contro  $1.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ); al contrario nei provini con Pd il secondo transitorio è più veloce (maggiore coefficiente di diffusione) in entrambi gli acciai (Fig. 7).

Solo su provini palladiati i risultati di permeazione sono quindi in accordo con quanto trovato da Turnbull [20] su un acciaio inossidabile martensitico, ma riteniamo rilevante sottolineare che nelle prove da noi condotte su questi provini la carica catodica è stata protratta per un tempo più lungo rispetto ai provini solo passivati ed è quindi più probabile che siano state raggiunte condizioni realmente stazionarie anche per quanto riguarda le reazioni dell'idrogeno con i siti trappola sia reversibili sia irreversibili.

Si è cercati infine di applicare alcuni modelli matematici proposti in letteratura [27-29] ai risultati sperimentali riportati nelle Figg. 5 e 7, ma la loro elevata dispersione ha portato a conclusioni non coerenti.

### Prove di scarica d'idrogeno

Al termine del primo transitorio completo di carica d'idrogeno e possibilmente al raggiungimento di condizioni di corrente anodica stazionaria, la carica catodica è stata interrotta e l'idrogeno è stato lasciato fuoriuscire dal campione da entrambe le superfici della membrana. La procedura adottata è stata la seguente: la corrente catodica è stata spenta ma la soluzione catodica è stata mantenuta in cella senza altre modifiche per circa 30 minuti, dopo tale tempo la semicella catodica è stata svuotata, l'elettrodo risciacquato con acqua distillata, asciugato con e conservato sotto flusso d'azoto. Le condizioni della semicella anodica sono state mantenute invece inalterate e si è misurato l'idrogeno fluente all'anodo fino al raggiungimento di una corrente pari a quella di passività (alcune decine di nA). L'idrogeno fluente dalla superficie catodica non è stato misurato.

La procedura sopra descritta non porta realmente a zero la corrente catodica almeno finché l'elettrodo non viene asciugato, ma è stata adottata poiché le operazioni di

svuotamento, risciacquo e asciugatura inducono notevoli disturbi sulla misura della corrente anodica soprattutto nel primissimo tratto della curva di scarica che, come si vedrà, fornisce informazioni sulla diffusione reticolare. Si è quindi preferito lasciare per un certo tempo il provino a contatto con la soluzione acetica tenendo anche conto che la corrente di corrosione libera è circa un ordine di grandezza inferiore a quella imposta galvanostaticamente.

Nella Fig. 9 sono riportati esempi di curve di scarica rispettivamente per gli acciai X65 e F22. Nel caso di pura diffusione senza intrappolamento la velocità di rilascio dell'idrogeno dal lato anodico può essere espressa dalla seguente equazione [21, 22]:

$$(i/i_{\max})_{\text{decay}} = 1 - (i/i_{\max})_{\text{permeation}} \quad (2)$$

$$\frac{i}{i_{\max}} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (3)$$

In realtà nel transitorio di scarica si ha sia il rilascio dell'idrogeno che diffonde attraverso il reticolo cristallino sia la liberazione di quello intrappolato reversibilmente. Come però dimostrano Zakroczymski [21] e Frappart [30] il primo tratto della curva di scarica è controllato quasi esclusivamente dalla pura diffusione e solo dopo qualche minuto inizia a fuoriuscire anche l'idrogeno intrappolato reversibilmente che segue una cinetica più lenta. L'equazione (3) descrive piuttosto bene il tratto iniziale delle curve di scarica con valori del coefficiente di diffusione pari a  $10 \div 16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'X65 e  $15 \div 50 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  per l'F22 (curve continue in Fig. 9). Tali valori sono di circa un ordine di grandezza superiori a quelli di Fig. 8 (curve tratteggiate in Fig. 9) ma ancora assai inferiori al coefficiente del  $\alpha$ -Fe a  $20^\circ \text{C}$  stimato circa  $750 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  in [21] (curva a puntini in Fig. 9).

### Transitori parziali (metodo di Zakroczymski)

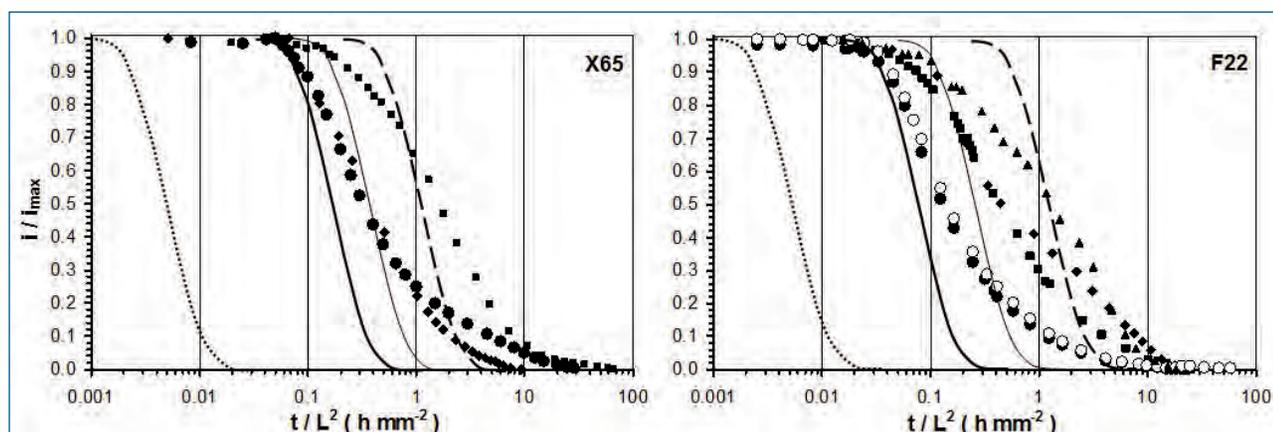
Si è infine applicato il metodo dei transitori parziali proposto da Zakroczymski [21]. Ovvero dopo una prima prova di permeazione standard e un lungo tempo di stabilizzazione delle corrente anodica (e del potenziale catodico) di durata di circa 100 ore, la corrente catodica è stata portata da  $0,5$  a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  e si è registrato in continuo il transitorio di corrente anodica. In queste prove si sono utilizzati solo campioni palladiati per essere in grado di misurare affidabilmente variazioni di corrente relativamente modeste.

Una volta raggiunta una nuova condizione di stazionarietà la corrente catodica era riportata al valore iniziale di  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

In Fig. 10 sono riportati i risultati di questo tipo di prova. Le curve di transitorio parziale seguono piuttosto bene l'andamento previsto teoricamente dalla legge di Fick e descritto dalle equazioni:

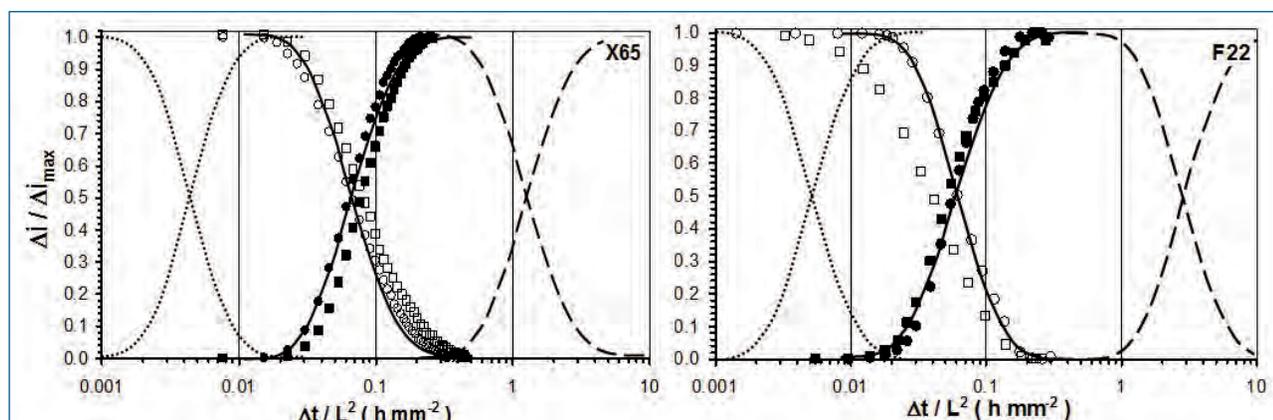
$$\frac{\Delta i}{\Delta i_{\max}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (4)$$

$$(\Delta i/\Delta i_{\max})_{\text{decay}} = 1 - (\Delta i/\Delta i_{\max})_{\text{permeation}} \text{ per la scarica} \quad (5)$$



**Fig. 9** Curve di rilascio d'idrogeno dal lato anodico. Simboli diversi si riferiscono a campioni diversi; i simboli ● e ○ sono per i provini con Pd. Curve teoriche di Fick calcolate per valori diversi di  $D$  ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ): ———  $D = 16$  o  $50$  per X65 o F22; ———  $D = 10$  o  $15$  per X65 o F22; — — —  $D = 3.1$  o  $1.8$  per X65 o F22 ( $D$  apparente secondo norma ISO 17081); ········  $D = 750$  per  $\alpha$ -Fe puro.

Fig. 9 Hydrogen desorption curves measured on the anodic side of the test membrane. Different symbols are related to different specimens; ● and ○ for Pd coated specimens. Theoretical curves according Fick's second law solution are reported for different  $D$  values ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ): ———  $D = 16$  or  $50$  for X65 or F22; ———  $D = 10$  or  $15$  for X65 or F22; — — —  $D = 3.1$  or  $1.8$  for X65 or F22 ( $D_{app}$  evaluated according to ISO 17081); ········  $D = 750$  for pure  $\alpha$ -Fe



**Fig. 10** - Transitori parziali di permeazione su X65 e F22 con Pd: punti quadrati per polarizzazione 1 e tondi per polarizzazione 2, simboli pieni da  $0.5$  a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  e vuoti da  $1$  a  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Curve teoriche di Fick calcolate per valori diversi di  $D$  ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ): ———  $D = 60$  o  $65$  per X65 o F22; — — —  $D = 3.1$  o  $1.8$  per X65 o F22 ( $D$  apparente secondo norma ISO 17081); ········  $D = 750$  per  $\alpha$ -Fe puro.

Fig. 10 - Partial permeation transients; closed symbols:  $0.5$  to  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ; open symbols:  $1$  to  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Square symbols for 1st polarisation and circle symbols for 2nd polarisation. Theoretical curves according Fick's second law are reported for different  $D$  values ( $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ): ———  $D = 60$  or  $65$  for X65 or F22; — — —  $D = 3.1$  or  $1.8$  for X65 or F22 ( $D_{app}$  evaluated according to ISO 17081); ········  $D = 750$  for pure  $\alpha$ -Fe.

dove  $\Delta i$  e  $\Delta i_{\max}$  indicano l'incremento di  $i$  o di  $i_{\max}$  rispetto alla corrente stazionaria ( $i_{ss}$ ) raggiunta all'anodo dopo una permanenza per un tempo adeguatamente lungo in condizioni di corrente catodica pari a  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , ovvero  $\Delta i = (i - i_{ss})$  e  $\Delta i_{\max} = (i_{\max} - i_{ss})$ .

Le curve di carica e di scarica sul medesimo provino sono simmetriche e s'incrociano quindi per un valore di  $\Delta i / \Delta i_{\max}$  pari a  $0.5$ , il valore del coefficiente di diffusione di idrogeno  $D$  così determinato ( $60$  o  $65 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) risulta

riproducibile, ha un valore di circa un ordine di grandezza maggiore di quello apparente ricavato dalle prove complete di permeazione (secondo norma ISO) ed è solo relativamente poco superiore a quello misurato nella fase iniziale delle prove di scarica d'idrogeno.

## CONCLUSIONI

Le prove di permeazione condotte seguendo la norma ISO 17081 su acciai di normale produzione industriale, nei

quali siano quindi presenti inclusioni, impurezze, disomogeneità tipiche dei materiali tecnici, presentano una bassa riproducibilità e forniscono valori del coefficiente di diffusione d'idrogeno piuttosto dispersi. Anche considerando una singola prova, il valore di  $D$  non è costante nel tempo ovvero in altre parole una curva completa di permeazione o di rilascio d'idrogeno non segue rigorosamente la seconda legge di Fick e un solo parametro,  $D$ , non è sufficiente per descrivere completamente il fenomeno di permeazione.

Il coefficiente di diffusione misurato in questo modo, come suggerito da più autori, è quindi da definirsi "apparente" in quanto non è solo una misura della velocità con cui l'idrogeno si sposta da un sito interstiziale all'altro sotto l'azione del gradiente di concentrazione secondo le leggi di Fick, ma è anche una misura della velocità con la quale reagisce con i diversi possibili siti trappola presenti nella microstruttura del materiale. Tale coefficiente è almeno due ordini di grandezza minore di quello dato in letteratura per la struttura c.c.c. di un ferro di elevata purezza.

La procedura delle permeazioni multiple, proposta da ISO 17081, per separare gli effetti delle trappole reversibili da quelli delle irreversibili sembra dare risultati coerenti con questa teoria solo su campioni palladiati e comunque con differenze ben più modeste di quelle trovate da Turnbull [20]. Con i campioni passivati invece il secondo transitorio può risultare più veloce o più lento del primo come è stato trovato anche da Addach [15].

Il metodo dei transitori parziali, proposto da Zakroczymski [21] sembra essere quello che meglio è in grado di misurare il coefficiente di diffusione reticolare dell'idrogeno negli acciai ed è risultato nelle nostre prove il più riproducibile. Infatti i transitori parziali sperimentali seguono le curve teoriche di Fick e forniscono un valore di  $D$ , identico in carica e in scarica, che risulta il più elevato tra tutti quelli misurati con le diverse modalità. Confermando la stima effettuata, tale valore risulta inoltre solo di poco più elevato di quello misurabile nella fase iniziale della curva di scarica completa.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] F. Bolzoni, P. Fassina, G. Fumagalli, L. Lazzari and G. Re, "Hydrogen charging of carbon and low alloy steel by electrochemical methods", Proc. of Eurocorr (2010), Moscow, pp 1-10.
- [2] P. Fassina, F. Bolzoni, G. Fumagalli, L. Lazzari, L. Vergani and A. Sciuccati, "Influence of hydrogen and low temperature on pipeline steels mechanical behaviour of two pipeline steels", Engineering Fracture Mechanics, V 81 (2012), pp. 43-55, ISSN 0013-7944,.
- [3] P. Fassina, L. Lazzari, F. Brunella, G. Re, L. Vergani and A. Sciuccati, "Effect of hydrogen and low temperature on fatigue crack growth of pipeline steels", Engineering Fracture Mechanics, V 103 (2013) pp.10-25, ISSN 0013-7944,
- [4] L. Vergani, A. Sciuccati, G. Re and F. Bolzoni "Effect of Hydrogen Environment on Fatigue Behaviour of High Toughness Steels" – Fatigue Crack Growth: Mechanisms, Behavior and Analysis, Editors: P. Tang and J.L. Zhang, NOVA Publishers 2012.
- [5] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore, "Effetto della diffusione dell'idrogeno sui fenomeni di EAC di acciai per pipeline in condizioni di protezione catodica", La Metallurgia Italiana, 2 (2008), 15-22, ISSN 0026-0843
- [6] A.J. McEvily, R.P. Wei. In "Corrosion Fatigue: chemistry, mechanics and microstructure. O. Devereux, A.J. McEvily, R.W. Staehle (eds.). Houston: National Association of Corrosion Engineers; 1972: 381-395.
- [7] D. Sinigaglia, G. Re, P. Pedferri, Cedimento per fatica e ambientale dei materiali metallici, CLUP, Milano, (1979).
- [8] API 579-1/ASME FFS-1, Fitness-For-Service. American Petroleum Institute; 2007.
- [9] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in Palladium", Proc. Roy. Soc. A. 270 (1962), pp. 90-102.
- [10] ISO 17081, "Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique", 1st edition (2004)
- [11] T. Zakroczymski and J. Flis, "Impedance characterization of the activation of iron surface for hydrogen entry from alkaline solution", Electrochimica Acta, Vol. 41. (1996) pp. 1245- 1250
- [12] J. Flis, T. Zakroczymski, V. Kleshnya 1, T. Kobiela and R. Dus', "Changes in hydrogen entry rate and in surface of iron during cathodic polarisation in alkaline solutions", Electrochimica Acta, V 44 (1999) pp. 3989-3997
- [13] A. Gajek, T. Zakroczymski, "Long-lasting hydrogen evolution on and hydrogen entry into iron in an aqueous solution", J. of Electroanalytical Chemistry, V 578 (2005) pp. 171- 182
- [14] S. Duval, R. Antaño-Lopez, C. Scomparin, M. Jerome and F. Ropital "Hydrogen permeation through Armco iron membranes in sour media" NACE CORROSION 2004 Paper nr. 04740.
- [15] H. Addach, P. Berçot b, M. Rezrazi and J. Takadoum, "Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron", Corrosion Science, V 51 (2009) 263-267
- [16] R. A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", Acta metall., V 18 (1970), pp. 147-157
- [17] R. A. Oriani, "The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals", ICCF-4 Fourth International Conference on Cold Fusion, Maui, Hawaii (1993).
- [18] Th. Boellinghaus, H. Hoffmeister and A. Dangeleit, "A scatterband for hydrogen diffusion coefficients in micro-alloyed and low carbon structural steels", Welding in the World, Vol. 35 (1995), pp. 83-96.
- [19] G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, "Quantitative analysis of hydrogen trapping", Metallurgical transactions A, V 9A (1978), pp. 1571-1580.
- [20] A. Turnbull, M. W. Carroll and D. H. Ferriss, "Analysis

- of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel”, *Acta metall.* V. 31, No. 1, (1989), pp. 2039-2046
- [21] T. Zakroczymski, “Electrochemical determination of hydrogen in metals”, *J. of Electroanalytical Chemistry*, V 475 (1999), pp. 82-88
- [22] T. Zakroczymski, “Adaption of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals”, *Electrochimica Acta* V 51 (2006), pp. 2261-2266.
- [23] L. Nanis, T. K. G. Namboodhiri, “Mathematics of the electrochemical extraction of hydrogen from iron”, *J. of Electrochem. Soc.*, V. 119 (1972), pp.691-69424.
- [24] M. A. Veloz, I. Gonzalez, “Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic solution with chlorides and H<sub>2</sub>S”, *Electrochimica Acta*, V 48 (2002), pp. 135-144.
- [25] A. Turnbull, M. Saenz De Santa Maria and N. D. Thomas, “The effect of H<sub>2</sub>S concentration and pH on hydrogen permeation in AISI 410 stainless steel IN 5% NaCl”, *Corrosion science*, V 29 (1989), pp. 89-104.
- [26] Y. F. Cheng, “Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32 (2007), pp. 1269-1276.
- [27] A. McNabb, P. K. Foster, “A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron”, *J. Trans. metallurgical Soc. AIME*, V 227, (1963), pp. 618-627.
- [28] M. Iino, “A more generalized analysis of hydrogen trapping”, *Acta Metall.* Vol. 30, (1982), pp. 367-375
- [29] M. Iino, “Analysis of irreversible hydrogen trapping” *Acta metall.* Vol. 30, (1982), pp. 377-383
- [30] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, “Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe-C-Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(2010) pp. 1467-1479

## HYDROGEN DIFFUSION AND TRAPPING IN PIPELINE STEELS

**Keywords:** Pipeline steel - Hydrogen embrittlement - Hydrogen diffusion - Trapping - Lattice diffusivity

In the present paper, hydrogen diffusion coefficient has been measured in two pipeline steels, microalloyed C-Mn API 5L X65 and Cr-Mo low alloy ASTM A182 F22, using the electrochemical permeation technique.

Some critical points in the application of different methods has been discussed. In particular, to evaluate the effect of hydrogen trapping into specific micro-structural sites on the diffusion different methods has been applied, namely: multiple transients method, partial permeation transient and desorption.

Tests carried out according to Devanathan Stachurski method on industrial materials gave rather scattered results. Moreover, during a single test, the experimental trend of the current transient did not follow the Fick's law and different values of diffusion coefficient can be evaluated. Accordingly the diffusion coefficient must be considered “apparent” because is strongly influenced by trapping effects.

The method of partial permeation transient is much more reproducible, consistent and it is modelled very well by the theoretical solution of the Fick's second law. This method gives values of diffusion coefficient more similar to the one obtained for pure lattice diffusion.

During the hydrogen desorption transient, measured on the anodic side, in the initial stage hydrogen release is controlled by the lattice diffusion, the diffusion coefficient is high and its value is similar to the one obtained with the method of partial permeation transient.

In conclusion, two different values of diffusion coefficient for each material were found: one that can be considered the lattice diffusion coefficient and the other one, that can be called “apparent”, because it also takes into consideration the effect of trapping.

As far as the treatment of the anodic surface is concerned, Pd coated specimens gave much higher current densities (i.e. flux of hydrogen) but “normalized” transients are in the same scattering band of the passivated ones. Therefore, the considerations on diffusion coefficient D are the same.