

# Effetto della microstruttura sulla diffusione dell'idrogeno in acciai al carbonio per pipeline

M. Cabrini, O. Cogliati, S. Maffi

*Nel presente lavoro è stata valutata l'influenza della microstruttura sulla diffusione dell'idrogeno in due acciai al carbonio HSLA con differente microstruttura, tramite la determinazione del coefficiente di diffusione dell'idrogeno in funzione della direzione di prelievo dei provini e attraverso la tecnica di visualizzazione fotoelettrochimica della concentrazione superficiale di idrogeno (SPEM). L'acciaio con struttura ferritico-perlitica ha presentato valori del coefficiente di diffusione maggiori lungo la direzione di orientamento delle bande di ferrite e perlite rispetto alla direzione perpendicolare, mentre per l'acciaio con microstruttura ferritico-martensitica non sono state apprezzate significative differenze in funzione della direzione di prelievo dei provini. Per quest'ultimo acciaio il valore del coefficiente di diffusione è risultato inoltre inferiore rispetto al primo. La differente diffusività dell'idrogeno in funzione della microstruttura dell'acciaio è stata ben evidenziata anche tramite la tecnica SPEM.*

Parole chiave: acciaio, corrosione

## INTRODUZIONE

L'idrogeno è l'unico elemento dotato di elevata diffusività all'interno del reticolo cristallino dei materiali metallici già a temperatura ambiente. La solubilità dell'idrogeno e il suo coefficiente di diffusione dipendono dai parametri reticolari del metallo. Tali valori sono stati ampiamente studiati in funzione della microstruttura e dello stato metallurgico del metallo, del suo incrudimento e della eventuale sollecitazione meccanica [1-7].

Le tubazioni saldate per il trasporto di idrocarburi sono realizzate con acciai al carbonio microlegati ottenuti per laminazione a caldo (HSLA). Questi acciai presentano quindi anisotropia microstrutturale legata alla formazione di bande di ferrite e perlite lungo la direzione di lavorazione a caldo. Se la laminazione a caldo è seguita da un raffreddamento accelerato, effettuato per aumentare il carico di snervamento e rottura dell'acciaio, le bande perlitiche vengono trasformate completamente o parzialmente in bainite e martensite [8]. Queste differenze di microstruttura possono alterare la diffusione dell'idrogeno all'interno del metallo. Nelle strutture interrate protette catodicamente, lo studio della diffusione dell'idrogeno all'interno del metallo assume notevole importanza nella valutazione della resistenza all'infragilimento da idrogeno di questi acciai. Numerosi studi hanno dimostrato che questi acciai sono immuni da fenomeni di infragilimento da idrogeno in condizioni di carico costante, ma possono esserne soggetti se deformati plasticamente con velocità di deformazione lenta [9-11]. Queste condizioni si possono verificare in rari casi, a seguito di movimenti franosi del terreno, se il letto di posa della tubazione non viene eseguito in modo corretto [12-13]. L'idrogeno arriva per diffusione nei punti di massima sollecitazione nei quali ha una

maggiore solubilità [14]. Ad esempio, nel caso riportato in [13], la zona deformata plasticamente si trovava all'interno della tubazione, mentre l'apporto di idrogeno atomico derivante dalla protezione catodica proveniva dall'esterno della tubazione.

Per la diffusione dell'idrogeno all'interno dei metalli sono stati proposti numerosi modelli, attualmente il metodo più semplice consiste nell'applicazione delle leggi di Fick sulla diffusione, valutando sperimentalmente un coefficiente di diffusione efficace, che tenga conto sia delle trappole che degli eventuali cammini preferenziali dell'idrogeno attraverso il reticolo metallico. Il metodo maggiormente diffuso per la valutazione sperimentale del coefficiente di diffusione dell'idrogeno è il metodo elettrochimico proposto da Devanathan e Stachurski [1].

Sono stati messi a punto altri metodi per mettere in evidenza la concentrazione preferenziale dell'idrogeno all'interno del metallo: tra i principali la diffrazione ai raggi-X e l'autoradiografia con trizio [15-18]. La tecnica di immagine fotoelettrochimica (SPEM) permette di visualizzare la concentrazione superficiale dell'idrogeno e seguirne l'evoluzione nel tempo [19-20].

In questo lavoro sono state impiegate sia la tecnica tradizionale di Devanathan e Stachurski che la tecnica SPEM per studiare la diffusione dell'idrogeno in funzione della microstruttura di due acciai HSLA, uno tradizionale ferritico perlitico a bande ed il secondo a bande ferritico-martensitiche. I dati di diffusione così ottenuti sono stati correlati con i risultati del comportamento all'infragilimento da idrogeno ottenuti per i medesimi acciai in precedenti sperimentazioni [21-22].

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

### Materiali

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportate la composizione chimica e le proprietà meccaniche dei due acciai considerati. L'acciaio denominato A è un acciaio di classe API 5L X60 comunemente impiegato negli anni '60-80 per la realizzazione di metanodotti, ottenuto secondo un processo di laminazione a caldo. L'acciaio B è di tipo sperimentale, con ipotetico gra-

M. Cabrini, O. Cogliati

Università degli Studi di Bergamo - Dipartimento di Ingegneria

S. Maffi

CRN - Centro Studi Processi Elettronici

Memoria presentata alle Giornate Nazionali corrosione e protezione, Bergamo, 21-22 maggio 2002 organizzate da AIM

|   | C    | Mn   | Si   | P     | S     | Cr     | Ni    | Mo   | Nb   | Cu    | Ti   | Al   | V     |
|---|------|------|------|-------|-------|--------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| A | 0.22 | 1.35 | 0.24 | 0.012 | 0.024 | <0.003 | 0.011 | 0.21 | n.d. | 0.021 | 0.03 | n.d. | <0.02 |
| B | 0.07 | 1.96 | 0.34 | 0.035 | 0.007 | 0.03   | 0.31  | 0.18 | 0.06 | 0.2   | 0.02 | 0.04 | 0     |

Tabella 1: composizione chimica (% peso) degli acciai presi in esame in questa sperimentazione determinata mediante quantometro

Table 1: Chemical composition (% w/w) of the examined steels.

| ACCIAIO               | A                | B                             |
|-----------------------|------------------|-------------------------------|
| Rp 0.2% (MPa)         | 430              | 663                           |
| Rm (MPa)              | 588              | 750                           |
| Microstruttura        | Ferrite- perlite | Ferrite- martensite rinvenuta |
| Dimensione grano ASTM | 8.8              | -                             |

Tabella 2: caratteristiche meccaniche e microstruttura degli acciai considerati

Table 2: Mechanical properties and microstructure of the examined steels.

do X100, prodotto secondo un processo di laminazione controllata e raffreddamento accelerato. Entrambi gli acciai hanno microstruttura a bande orientate lungo la direzione di laminazione a caldo: l'acciaio A è costituito da ferrite perlite, con grano ferritico piuttosto grosso, l'acciaio B è invece costituito da bande di ferrite fine e martensite rinvenuta.

### Provini

I provini sono stati prelevati da prodotti tubolari. Sono state ricavate delle laminette di dimensioni 2x2 cm di spessore variabile da 0.5 a 2 mm, sia lungo l'asse di laminazione (asse del tubo) che perpendicolarmente a questo. Dopo la lavorazione meccanica i provini sono stati lucidati con carte abrasive ad umido fino a 1200 mesh.

### Prove di permeazione

Le prove di permeazione sono state effettuate impiegando il metodo di Devanathan -Stachurski[1]. La cella è costituita da due scomparti, uno contenente la soluzione catodica e l'altro contenente la soluzione anodica. La superficie di provino esposta alla soluzione è pari a 2 cm<sup>2</sup>.

Nello scomparto anodico il provino viene polarizzato a +0.400 V vs SSE ( $E_{SSE} = +0.616$  V vs NHE) impiegando come contro elettrodo del platino, in soluzione di NaOH 1 M, fino al raggiungimento di un valore della corrente di passività stabile, ed ogni caso per un tempo non inferiore alle 24 ore. Una volta raggiunte le condizioni di passività sulla superficie anodica del provino, si introduce la soluzione di carica ( $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$  a pH=9) nello scomparto catodico. A questo punto i provini sono immediatamente polarizzati catodicamente. La carica di idrogeno è stata effettuata galvanostaticamente, impiegando valori di densità di corrente da 0.4 a 0.1 mA/cm<sup>2</sup>. Le prove sono state effettuate termostatando tutte le soluzioni a 25°C.

Il coefficiente di diffusione dell'idrogeno è stato calcolato dalla curva di permeazione con il metodo del "time lag" proposto da McBreen et al. [23]. Per "time lag" (Tlag) si intende il tempo necessario perché la corrente raggiunga un valore pari a 0.6299 volte il valore dello stato stazionario. Tale valore è legato al coefficiente di diffusione D dalla seguente relazione:

$$(1) \quad Tlag = L^2 / 6D$$

dove L è lo spessore della lamina e D il coefficiente di diffusione.

### Prove di imaging fotoelettrochimica (SPEM)

La tecnica di imaging fotoelettrochimico SPEM sfrutta la fotorisposta del film di passività presente sul lato anodico del provino quando viene colpito da un raggio laser; è stato provato che il valore della fotocorrente così ottenuto viene influenzato dalla presenza sulla superficie dell'ossido di idrogeno atomico, proveniente dall'interno del metallo per dif-

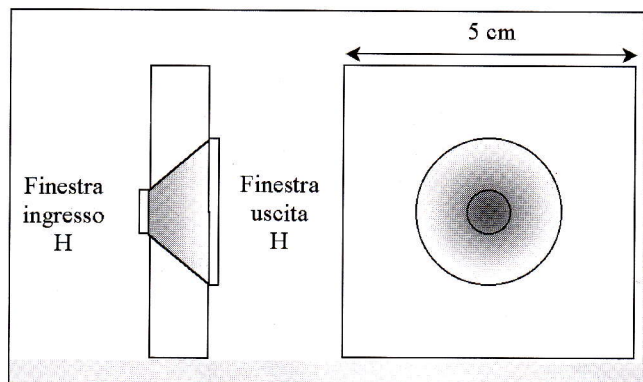


Figura 1: rappresentazione schematica del flusso di idrogeno nelle prove SPEM per la visualizzazione della diffusione longitudinale dell'idrogeno.

Figure 1: Schematic representation of Hydrogen flow in the SPEM tests to visualise the longitudinal diffusion of the hydrogen

fusione. Eseguendo una scansione per punti sulla superficie del provino con il raggio laser e leggendo il valore della fotocorrente punto per punto, si ottiene una "mappatura" della distribuzione dell'idrogeno sulla superficie anodica del provino. Ripetendo tali misure ad intervalli prefissati di tempo, ed elaborando i dati assegnando un differente colore in funzione del valore della fotocorrente, è possibile ottenere una visualizzazione dell'andamento della distribuzione dell'idrogeno sulla superficie del provino. Maggiori dettagli sulla tecnica SPEM sono riportati in letteratura [19-20].

In questo lavoro tale tecnica è stata impiegata per visualizzare la diversa velocità di diffusione dell'idrogeno lungo la direzione delle bande ferrite-perlitiche o in direzione trasversale ad esse.

Per far ciò la cella tradizionale di Devanathan-Stachurski è stata modificata predisponendo una finestra di carica catodica di dimensioni ridotte rispetto alla finestra del comparto anodico. In questo modo la mappatura di fotocorrente risultante è data, nella parte centrale, dall'idrogeno che permea per diffusione trasversale dal comparto di carica e nella zona più esterna dall'idrogeno che arriva per diffusione longitudinale: tale valore di diffusione è influenzato dalla giacitura delle bande di ferrite-perlite o ferrite-martensite dell'acciaio. La figura 1 riporta schematicamente il metodo di visualizzazione della diffusione longitudinale adottato. Sono state impiegate le medesime soluzioni di carica impiegate per la misura del coefficiente di diffusione, il provino è stato polarizzato nel comparto catodico galvanostaticamente a -0.5 mA/cm<sup>2</sup>, nel comparto anodico potenziostaticamente a +0.300 V vs SCE ( $E_{SCE} = +0.244$  V vs NHE). Questo potenziale è quello che assicura la migliore risposta di fotocorrente. La finestra catodica aveva dimensioni di 0.2 cm<sup>2</sup>, mentre

Tabella 3: Riassunto dei risultati delle prove di permeazione

Table 3: Results of the hydrogen permeation tests.

| Acciaio | Direzione di prelievo                                     | Corrente di carica (mA/cm <sup>2</sup> ) | Spessore provino (cm) | D [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ·10 <sup>7</sup> ] |
|---------|---|--|-----------------------|---|
| A       | Prelievo provini in direzione trasversale                 | 0.5                                      | 0.10                  | 5.6   |
|         |   | 0.5                                      | 0.10                  | 5.5   |
|         | Prelievo provini in direzione longitudinale               | 0.5                                      | 0.10                  | 8.5   |
|         |   | 0.5                                      | 0.11                  | 8.4   |
| B       | Prelievo provini in direzione longitudinale e trasversale | 0.5                                      | 0.10                  | 3.9   |
|         |   | 1.0                                      | 0.11                  | 3.8   |

sono state impiegate due tipi di finestra anodica: una di 2 cm<sup>2</sup>, l'altra di 12.5 cm<sup>2</sup>. Sono stati impiegati provini con spessori variabili da 0.5 mm a 4 mm, in modo da raggiungere in tempi sempre maggiori lo stato stazionario nella zona centrale di carica ed osservare una maggiore diffusione longitudinale dall'idrogeno all'interno dei due acciai a microstruttura differente.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le figure 2 e 3 riportano rispettivamente le curve di permeazione ottenute per l'acciaio A e per l'acciaio B in funzione della direzione di prelievo dei provini. La tabella 3 ne riassume i risultati. Come si può notare vi sono differenze solo per l'acciaio A, mentre l'acciaio B non dà differenze signifi-

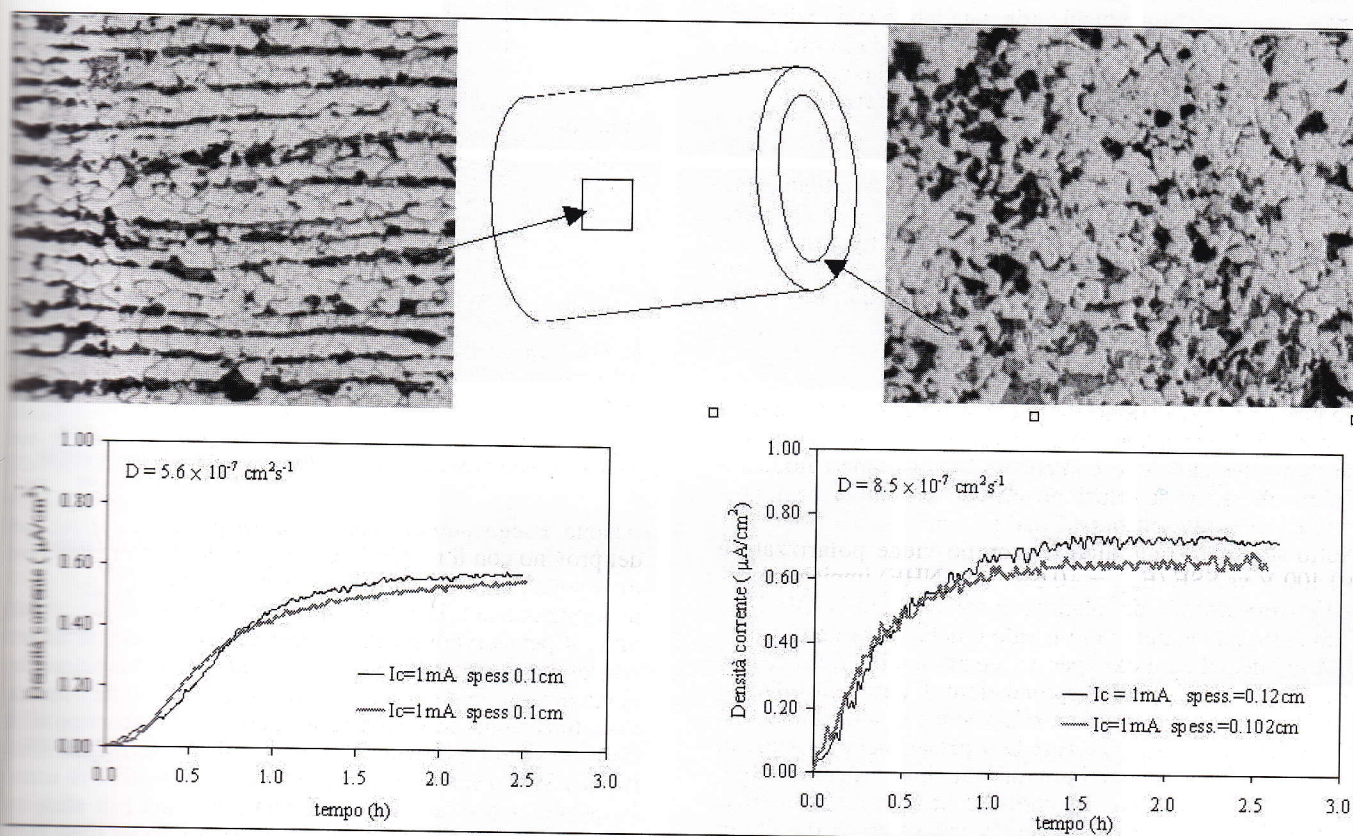
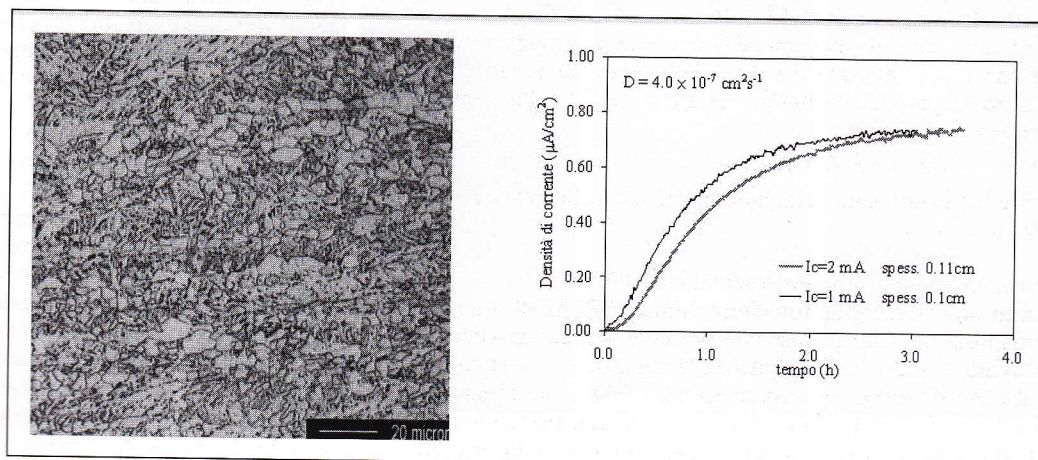


Figura 2: microstruttura e andamento della corrente di permeazione dell'idrogeno per l'acciaio A in funzione della direzione di prelievo dei provini

Figure 2: Microstructure and hydrogen permeation current vs time curves for steel A as function of cutting direction of the specimens.

Figura 3: microstruttura e andamento della corrente di permeazione dell'idrogeno per l'acciaio B: per questo acciaio non sono risultati evidenti anisotropie in funzione della direzione di prelievo dei provini

Figure 3: Microstructure and hydrogen permeation current vs time curves for steel B: for this steel aren't observed anisotropy of the hydrogen diffusion parameters as a function of the cutting direction of the specimen.



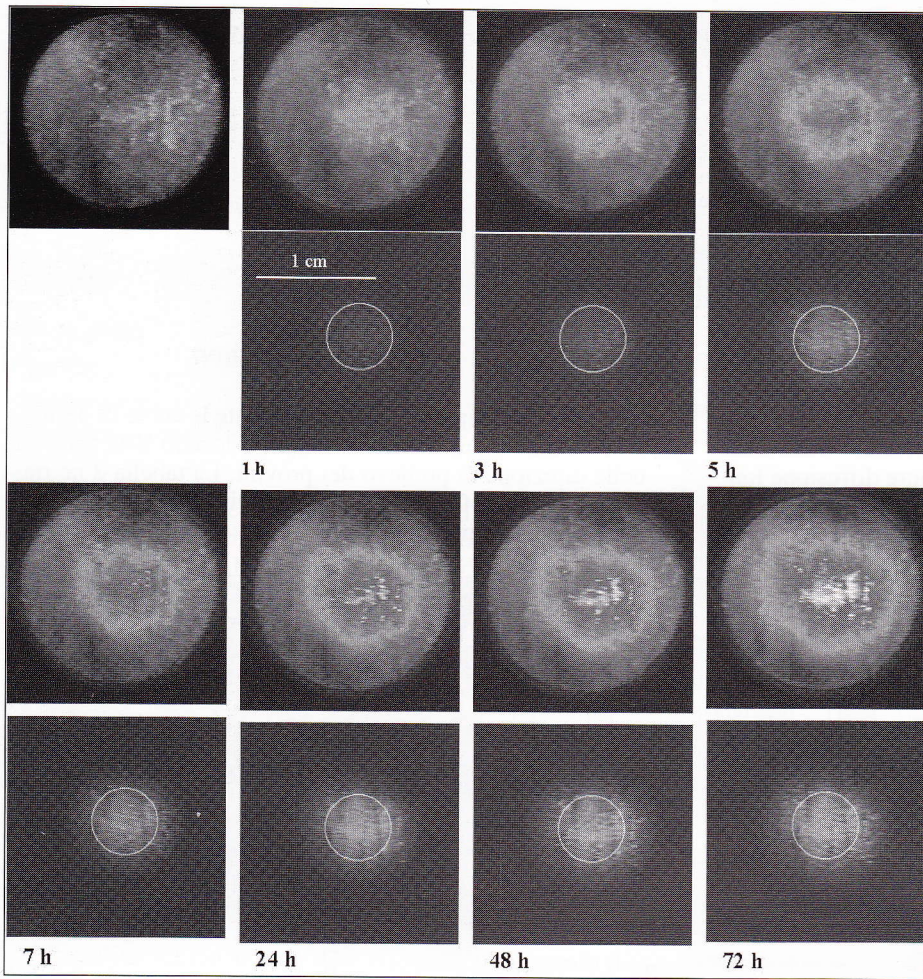


Figura 4: immagini fotoelettrochimiche per l'acciaio A. Provini di spessore 0.5mm, finestra anodica di 2cm<sup>2</sup>.

Figure 4: Photoelectrochemical images for steel A. Specimens of 0.5 mm thickness, anodic window of 2 cm<sup>2</sup>.

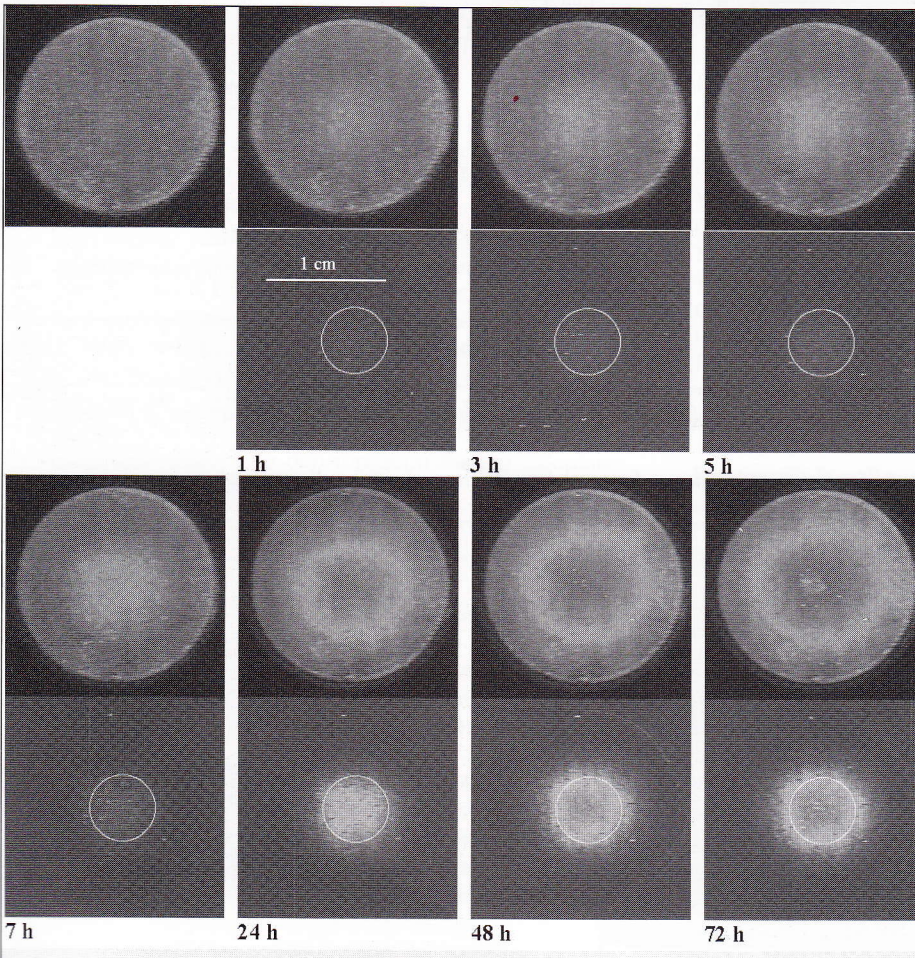


Figura 5: immagini fotoelettrochimiche per l'acciaio B. Provini di spessore 0.5mm, finestra anodica di 2cm<sup>2</sup>.

Figure 5: Photoelectrochemical images for steel B. Specimens of 0.5 mm thickness, anodic window of 2 cm<sup>2</sup>.

Figura 6: Immagini fotoelettrochimiche dei provini di acciaio a) A e b) B, di spessore 1 mm e finestra anodica di 12.5cm<sup>2</sup>.

Figure 6: Photoelectrochemical images of specimens of a) steel A, b) steel B, of 1 mm of thickness and anodic window of 12.5 cm<sup>2</sup>.

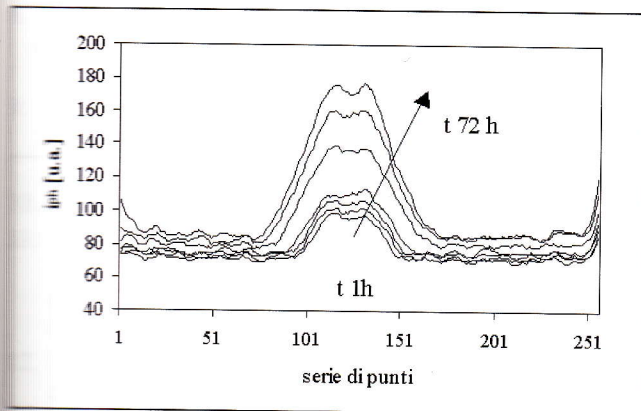
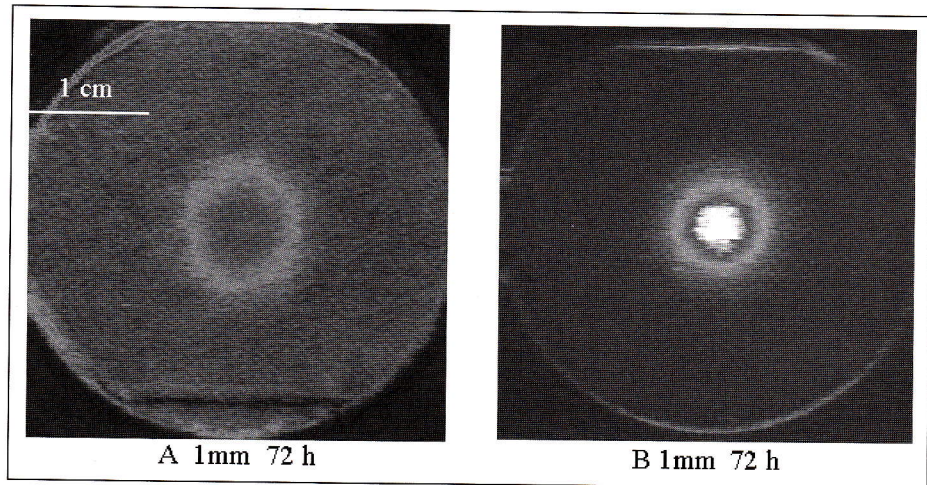


Figura 7: curve di fotosegnale delle mappature fotoelettrochimiche relative all'acciaio A (provini di spessore 0.5 mm, finestra anodica 2cm<sup>2</sup>) nella zona centrale dell'immagine a diversi intervalli di tempo.

Figure 7: Photosignal curves of the photoelectrochemical maps of the steel A (specimen of 0.5 mm thickness and anodic window 2 cm<sup>2</sup>).

cativa. Le figure 4 e 5 riportano le immagini fotoelettrochimiche in false colour ottenute nelle condizioni che hanno permesso la migliore visualizzazione del fenomeno per i due acciai. Tutte le prove condotte hanno comunque dato risultati in accordo. Nelle figure sono poi riportate le differenze delle singole immagini rispetto all'immagine acquisita in assenza di idrogeno (stato di passivazione); il cerchietto bianco sulle differenze di immagini rappresenta le dimensioni reali della superficie del provino a contatto con la soluzione anodica. Da queste immagini si può evidenziare come in un primo tempo la diffusione dell'idrogeno interessi un'area anodica di dimensioni prossime alla superficie catodica di ingresso e come, nel giro di poche ore, l'idrogeno diffonda longitudinalmente al di fuori della finestra di acquisizione dell'immagine. Dalle prime immagini di ogni serie si può osservare come l'idrogeno diffonda più rapidamente nell'acciaio A rispetto all'acciaio B. Le prove sono state concluse dopo 72 ore di carica continua di idrogeno. Aumentando lo spessore del provino ed impiegando la finestra anodica di 12.5 cm<sup>2</sup>, le differenze nella diffusione dell'idrogeno all'interno della laminetta risultano più evidenti (figura 6).

Attroppo le immagini fotoelettrochimiche, pur evidenziando una differente diffusività longitudinale tra i due acciai, confermata dai diversi coefficienti di diffusione, non possono fornire parametri di tipo quantitativo. Il fotosegnale infatti, non è un valore assoluto poiché dipende dal film passivo, dalla sua crescita sulla lamina di acciaio e dalla sua fotocorrente iniziale. È possibile quindi valutare solo le variazioni del fotosegnale in funzione del tempo e della posizione.

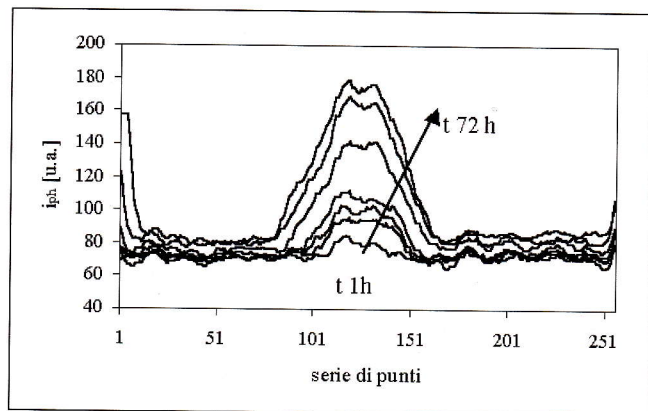


Figura 8: curve di fotosegnale delle mappature fotoelettrochimiche relative all'acciaio B (provini di spessore 0.5 mm, finestra anodica 2cm<sup>2</sup>) nella zona centrale dell'immagine a diversi intervalli di tempo.

Figure 8: Photosignal curves of the photoelectrochemical maps of the steel B (specimen of 0.5 mm thickness and anodic window 2 cm<sup>2</sup>) in the central zone of the image for different times.

Per avere una stima quantitativa della diversa diffusione longitudinale si è proceduto nel seguente modo. Le immagini fotoelettrochimiche sono matrici 256x256 di valori di fotocorrente. Le figure 7 e 8 riportano in grafico i valori di fotocorrente acquisiti della colonna della matrice relativa alla zona centrale di permeazione per i due acciai. In queste curve si osserva un costante aumento del fotosegnale nella zona centrale del provino ed un aumento progressivo della base di tale curva dovuta alla diffusione longitudinale. Come stima della diffusione longitudinale è stata considerata l'ampiezza della base di queste curve. Nelle figure 9 e 10 si riporta l'allargamento effettivo dell'idrogeno permeato sulla superficie del metallo per i provini rispettivamente di spessore 0.5 e 1 mm, in funzione del tempo. Si può notare come i punti relativi all'acciaio A si trovino sempre al di sopra di quelli relativi all'acciaio B, confermando quindi per questo acciaio una maggiore diffusività lungo l'asse del provino.

Anche il comportamento nei confronti dell'infragilimento da idrogeno risulta differente tra i due acciai. Prove di lenta deformazione in campo plastico, effettuate in altri lavori [21-22, 24], confermano il miglior comportamento dell'acciaio B rispetto all'acciaio A nei confronti dell'infragilimento da idrogeno, specialmente per quelle geometrie di provini che privilegiano i fenomeni diffusivi. Impiegando provini cilindrici i due acciai hanno identici intervalli critici di potenziale e velocità di deformazione per l'insorgenza dei fenomeni di infragilimento, malgrado l'acciaio B abbia caratteristiche meccaniche nettamente superiori [24]. Nel caso in cui si impieghino provini di geometria tale da far sì che la

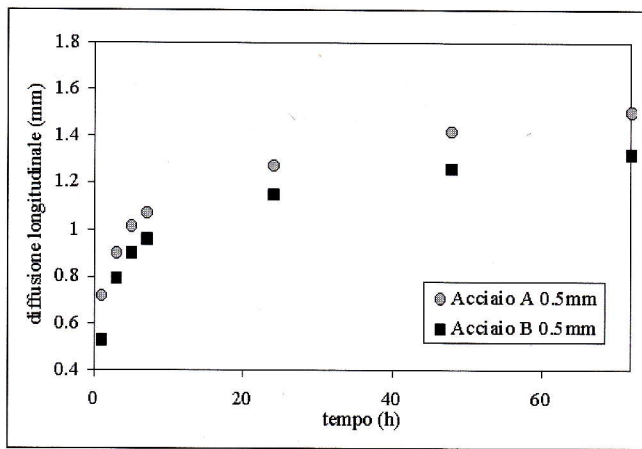


Figura 9: Ampiezza della base delle curve nelle figure 8 e 9 in funzione del tempo

Figure 9: Width of the bases of the curves in figures 8 and 9 as a function of time.

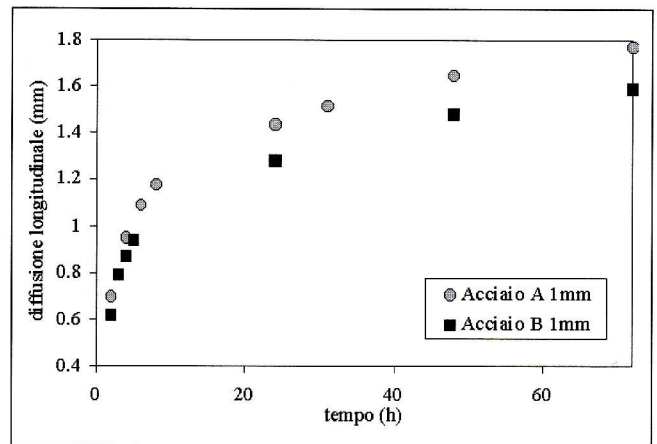


Figura 10: ampiezza della base delle curve di fotosegnale delle mappature fotoelettrochimiche per i due acciai per provini di spessore 1 mm.

Figure 10: Width of the bases of the curves of the photo signal of the photoelectrochemical maps as a function of the time for the specimens of 1 mm of thickness of the steels A and B.

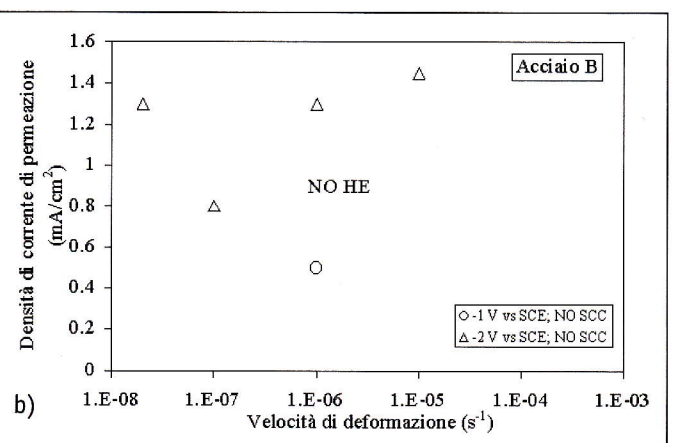
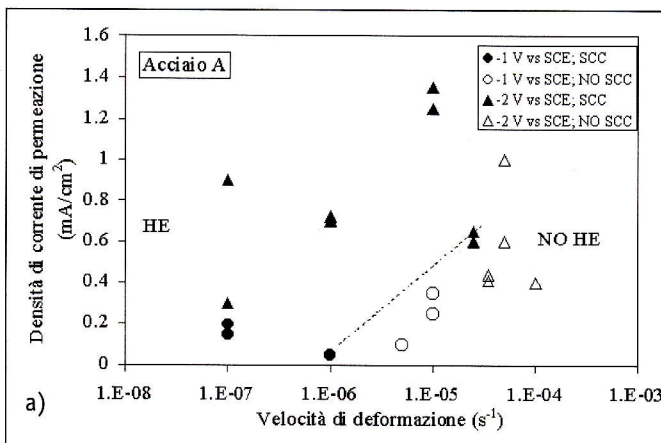


Figura 11: Presenza di fenomeni di corrosione sotto sforzo (SCC) per infragilimento da idrogeno (HE) in funzione del flusso di idrogeno allo stato stazionario e della velocità di deformazione per l'acciaio a) A, b) B

Figure 11: Effect of the stationary hydrogen permeation flow and strain rate on stress corrosion cracking (SSR) for Hydrogen Embrittlement (HE) for a) Steel A and b) for steel B.

zona di strizione del provino non coincida con quella di carica dell'idrogeno la differenza di comportamento tra i due acciai è nettamente più significativa. A titolo d'esempio la figura 11 riporta la presenza di fenomeni di infragilimento da idrogeno per i due acciai durante prove di slow strain rate effettuate monitorando la corrente di permeazione dell'idrogeno, in funzione della velocità di deformazione e del flusso di permeazione di idrogeno allo stato stazionario [22]. Si nota come a parità di condizioni di prova l'acciaio A mostra l'insorgenza di fenomeni di infragilimento con un campo ben definito, mentre l'acciaio B nelle medesime condizioni non ha manifestato fenomeni di infragilimento. Ciò è attribuibile alla diversa velocità di diffusione dell'idrogeno lungo l'asse longitudinale del provino.

2. Per l'acciaio A, con microstruttura ferritico-perlitica orientata in bande lungo la direzione di laminazione a caldo, si osservano delle differenze tra il coefficiente di diffusione di idrogeno lungo la direzione della bande e perpendicolarmente; tali differenze non sono state osservate per l'acciaio B, avente microstruttura ferritico-martensitica.
3. La tecnica di mappatura fotoelettrochimica SPEM ha permesso di ben evidenziare le differenze nella diffusione dell'idrogeno tra i due acciai e, per l'acciaio A, tra l'orientamento delle bande di lavorazione a caldo.
4. Le differenze nei parametri di diffusione misurate sono in accordo con le differenze di comportamento nei confronti dell'infragilimento da idrogeno osservate per i due acciai.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

1. Il coefficiente di diffusione di idrogeno, calcolato con il metodo elettrochimico di Devanathan-Stachurski nell'acciaio, risulta maggiore per l'acciaio A rispetto all'acciaio B.

BIBLIOGRAFIA

1. M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Royal. Soc., 128, 1668 (1962).
2. J.O'M. Bockris, "On Hydrogen Damage and Electrical Properties of Interfaces" in Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Based Alloys, ed.

- R.W. Staehle (Houston, TX; NACE, 1973), p. 286-305.
3. P.K. Subramanian, "Electrochemical Aspects of Hydrogen in Metals", in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, vol. 4, ed. J.O'Bockris, (Plenum, NY: 1981), p.411-462.
  4. J.R.Scully, P.J.Moran, J. Electrochemical Society 135, 6 (1988): p.1337-1348.
  5. M.Hashimoto, R.M.Latansion, Metallurgical Transaction A 19A (1988) p. 2789
  6. J.G.Morris, B.J.Roopchand: J.Proc. 2nd Int. Congr. Hydrogen in Metals, Paris, Pergamon Press, (1977) paper 3B9.
  7. Ellina Lunarska: Hydrogen Degradation of Ferrous Alloy, (eds. R.A.Oriani, J.P.Hirth and M.Smialowski), Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A. (1985) p.712.
  8. M.K. Graf, H.G. Hillenbrand, N.A. Niederhoff, E. Amoris, C. Perdrix, A. Streissenberger, U. Zeislmaier, EPRG-PRC, Washington, (1996).
  9. R.R.Fessler, T.P.Groeneveld, A.R.Elsea. in "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", NACE 5 (1977), p.135.
  10. G.Herbsleb, W.Schwenk, Corrosion 41 (1985), p.431.
  11. F.Bolzoni, M.Cabrini, M.Caccia, M.Tarenzi, in "Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion", The Institute of Materials, University Press, UK (1993), p.1500.
  12. A.Punker, A.T.Fikker, G.Venstoen, Material Performance 31, (1992), p.24.
  13. M.Cabrini, V.Pistone, E.Sinigaglia, M.Tarenzi, Oil & Gas Journal, Mar. 6 (2000), p.61.
  14. G.Razzini, M.Cabrini, S.Maffi, G.Musatti, L.Peraldo Bicelli, Corros. Sci. 41 (1999) p. 203-208.
  15. P.Lacombe, M.Aucouturier, J.P.Laurent, J.P.Lapasset, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE Publishing, Unieux, France (1977), pp. 423-431.
  16. Tuyen D.Le, B.E.Wilde, Corrosion 39 (1983) 258
  17. A.M.Brass, J.Chene, J.Gonzalez, Metall. Trans. 25A (1994) 1159.
  18. A.M.Brass, J.Chene, A.Boutry-Forveille, Corros. Sci. 38 (1996) 569
  19. G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati, L. Peraldo Bicelli, Corros. Sci. 37 (1995) 1131
  20. G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati, L. Peraldo Bicelli, G.Mitsi, Corros. Sci. 39 (1997) 613
  21. F. Bolzoni, M.Cabrini, C. Spinelli, "Hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement behaviour of two high strength pipeline steels", Eurocorr 2001, Riva del Garda, Proceedings on CD-ROM, AIM, Milano, pag. 1-10.
  22. M.Cabrini, F.M.Bolzoni, G.Razzini, E.Sinigaglia, Effect of cathodic potential and strain rate on Hydrogen Stress Cracking of a API 5L X-60 pipeline steel", ICC'99, Cape Town, 26th September - 1st October 1999, South Africa.
  23. J.McReen, L.Nanis, W.Beck, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) p. 1218
  24. M.Cabrini, L.Migliardi, T.Pastore, C.Spinelli, "Effetto del potenziale e della velocità di deformazione sull'infragilimento da idrogeno di acciai per tubazioni con differenti microstrutture", Atti delle 5 Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione dei Materiali, (AIM), Bergamo 21-22 maggio 2002.

A B S T R A C T

EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON HYDROGEN DIFFUSION IN CARBON STEELS

Hydrogen is the only element that can diffuse into metals' lattice at room temperature. The hydrogen solubility in metal and its diffusion coefficient depend on the microstructure of the steel, on the metallurgical condition and on the mechanical loading conditions (1-7).

The weldable carbon steels, obtained by hot rolling, present a microstructural anisotropy connected with the hot plastic deformation: their microstructure is characterized by bands of ferrite and perlite oriented the direction of rolling. The steels produced by a process of controlled rolling followed by an accelerated cooling, have higher mechanical properties than the traditional hot rolled steels and present a multiphase microstructure characterized by ferrite with second phases ranging from perlite to martensite depending on cooling rate from high temperature (8).

These different microstructure can modify the hydrogen diffusion into the steel.

The purpose of this work is to study the influence on hydro-

gen diffusion of the microstructure of two carbon steels. The first one (Named steel A) is a pipeline steel, with ferritic-perlitic microstructure oriented along the direction of hot rolling. The second one (named B) is an experimental steel obtained from a controlled rolling followed by an accelerated cooling. This second steel has a microstructure of ferrite with bands of tempered martensite and bainite. The chemical composition, the mechanical properties and the microstructure of the two steels are reported in table 1 and 2. The hydrogen diffusion coefficient into the examined steels has been evaluated as a function of the hot rolling direction using the electrochemical method proposed by Devanathan and Stachurski (1). In this method the specimen of the examined steel is settled between two compartments and acted as a bielectrode: one side is charged of hydrogen imposing a cathodic current, the opposite side is in contact with a 0.1 M solution of NaOH and is polarized potentiostatically at +0.4 V vs SCE. Atomic hydrogen gets into the metal's lattice on the side of the specimen polarized cathodically and diffuses into the metal until is oxidized on the anodic exit side. Measuring the time dependent hydrogen permeation current is

possible to obtain hydrogen diffusion coefficient in the steel, hydrogen stationary flow and hydrogen permeation volume. These are mean values of all the volume of metal interested in the hydrogen diffusion phenomenon.

Figure 2 and 3 show the hydrogen permeation curves obtained for the two steels as a function of the specimen orientation with respect of the rolling direction. The values of hydrogen diffusion coefficients are reported in table 3.

Steel A shows an anisotropic behaviour: the orientation of the ferritic-perlitic bands resulted a preferential way for hydrogen diffusion. The value of hydrogen diffusion coefficient is higher in this direction than on the opposite direction and than the one observed for the steel B. No differences in diffusion coefficient obtained in the different directions are been observed for Steel B.

The hydrogen diffusion into the two different steels has been also visualized using the Scanning Photoelectrochemical Microscope (SPEM). SPEM is a new experimental technique developed by the Centre of Study on Electrode Process of Italian National Council of Research (CNR) in collaboration with the Department of Applied Physical Chemistry of the Politechnic of Milan (19-20). SPEM technique is able to image in-situ and in real time the hydrogen concentration on the surface of the specimen with a good resolution, obtaining a Photo Electro Chemical (PEC) image.

The PEC imaging of hydrogen diffusion are performed by scanning the specimen surface by a He-Cd laser by means of galvanometric mirrors whose movements are controlled by a computer. The photoresponse is detected by the lock-in technique and the PEC signal is converted into 256 grey tones from black to white or in false color. The pace frames are acquired at different time during the hydrogen charge and assembled after a graphic elaboration in an animation by a commercial software to facilitate the understanding of the phenomena occurring during the experiment. Different effects has been studied in the past with this technique for example the influence heat effected zones or mechanical deformation on hydrogen diffusion into carbon steels (14).

To evaluate the effect of the microstructure of the steel, the specimen have been charged using a cathodic windows smaller than the anodic. The hydrogen concentration on the exit side has been caused by the diffusion through the thickness of the specimen and through the longitudinal direction (figure 1).

The PEC images (figures 4 and 5) evidence the effect of the microstructure on the hydrogen longitudinal diffusion. Steel A has shown an elliptic PEC image oriented along the rolling direction, Steel B has also shown circular PEC images.

The figure under the PEC image report the differences between the values of the photocurrent at that time and the values measured before starting the hydrogen charging. The circle represents the hydrogen entry window. Hydrogen is initially present only in the area corresponding to the hydrogen charge window: during the time the longitudinal diffusion becomes evident and it's possible to observe the presence of hydrogen also in the area outside the circle. The hydrogen concentration inside and outside the circle corresponding to the charging window, depends on the steel: steel A shows higher photocurrent than the steel B caused by an higher concentration of hydrogen. Instead for the Steel A the hydrogen longitudinal diffusion has a preferential way along the hot rolling direction. After 72 hours of hydrogen charging, the effects of the longitudinal diffusion are clearly visible on the specimen with very large exit window (12.5 mm<sup>2</sup>). (figure 6).

Unfortunately the photocurrent value doesn't give quantitative measure of the hydrogen concentration in the steel, because it depends on the initial value of the photocurrent of the oxide film. To estimate the longitudinal diffusion into the two considered steels the value of the photocurrent measured along the diameter of the charging windows has been reported in the graphs of figure 7 and 8 for different times. During the hydrogen charging both the high and the width of this curves increase. The width of the base of the curves has been considered like an estimation of the longitudinal diffusion: these values are reported in the figures 9 and 10 as a function of the time. Steel A shows values higher than steel B, indicating that the hydrogen longitudinal diffusion is more effectiveness for this steel.

Slow Strain Rate (SSR) tests performed in cathodic protection conditions has shown an higher susceptibility to hydrogen embrittlement for steel A, according with the more hydrogen mobility into its lattice (figure 11). Infact, these steels has shown hydrogen embrittlement phenomena only when the hydrogen concentration reaches a critical value in the strongly plastically strained zones (9-11): this effect is more evident increasing the hydrogen concentration (by means of cathodic polarization, hydrogen recombination poison or improving the diffusion) or decreasing the strain rate. The hydrogen can easy reach the plastically strained zone in steel A along the hot rolling bands, so the hydrogen embrittlement phenomena become more evident than in the steel B. On the conclusions Scanning Photoelectrochemical Microscope Technique (SPEM) has resulted a good method to evidence the effect of the steels' microstructure on the hydrogen diffusion.