

# Prove meccaniche su materiale API 5L Gr. X52 in ambiente H<sub>2</sub> sia in condizioni di carica elettrochimica che in ambiente gassoso

M. Palombo, M. De Marco, F. Recanzone, D. Morando

In questo periodo di transizione "verde" l'idrogeno può essere considerato un vettore per la sostituzione dei combustibili di origine fossile. Un suo eventuale impiego nelle linee di trasporto esistenti richiede uno studio di affidabilità dedicato. Per valutare l'effetto dell'infragilimento da idrogeno è possibile ricorrere sia a metodi di caricamento per via gassosa che per via elettrochimica.

Questo lavoro confronta risultati ottenuti da prove slow strain rate (SSRT) con caricamento di idrogeno in-situ per via elettrochimica con risultati ottenuti da test di meccanica della frattura in H<sub>2</sub> gassoso (K<sub>IH</sub> a P=80 bar) su un acciaio per pipeline API 5L grado X52 prodotto nel 1970.

**PAROLE CHIAVE:** IDROGENO, TUBAZIONI, API 5L, GASSOSO, ELETTROCHIMICA, INFRAGILIMENTO

## INTRODUZIONE

Il mondo di oggi sta affrontando una transizione in cui l'idrogeno trova un ruolo di rilevanza come nuovo vettore energetico; conseguentemente, occorre studiare l'effetto dell'infragilimento da idrogeno sulle tubazioni che potrebbero essere impiegate per il trasporto e la distribuzione sul territorio [1][2]. La rete di gasdotti ampiamente distribuita nel territorio nazionale ed europeo è caratterizzata da una forte disomogeneità dovuta all'utilizzo di materiali con designazioni differenti (p.e. grado X65 o X52) e con anno di fabbricazione diverso (p.e. tubi nuovi, prodotti nel 2022 e tubi prodotti negli '70, '80 ecc) [3]. Inoltre, tali tubi presentano saldature, milioni di saldature se si considera l'intera rete nazionale italiana, che pertanto richiedono attenzione particolare a causa dell'alterazione termica e tensionale tipicamente associata alla saldatura. Pertanto, diventa fondamentale conoscere l'interazione dell'idrogeno con materiali e saldature non accessibili (perché facenti parte della rete di trasporto) e dei quali non si hanno a disposizione informazioni a sufficienza per condurre una valutazione accurata dell'affidabilità in ambiente idrogeno.

**M. Palombo**

H2 IIS SIDER, Castel San Giovanni (PC) - IIS, Genova

**M. De Marco**

IIS, Genova

**F. Recanzone**

Università di Torino

**D. Morando**

Università di Genova

Il presente lavoro propone uno studio combinato di caricamento di idrogeno nel materiale per via gassosa e per via elettrochimica su un materiale X52 fabbricato negli anni '70. Con lo scopo di fornire una caratterizzazione più completa dell'effetto della saldatura, sono stati realizzati trattamenti termici ad hoc per produrre sul materiale durezze maggiormente elevate, compatibili con quanto potrebbe essere possibile rilevare su una saldatura.

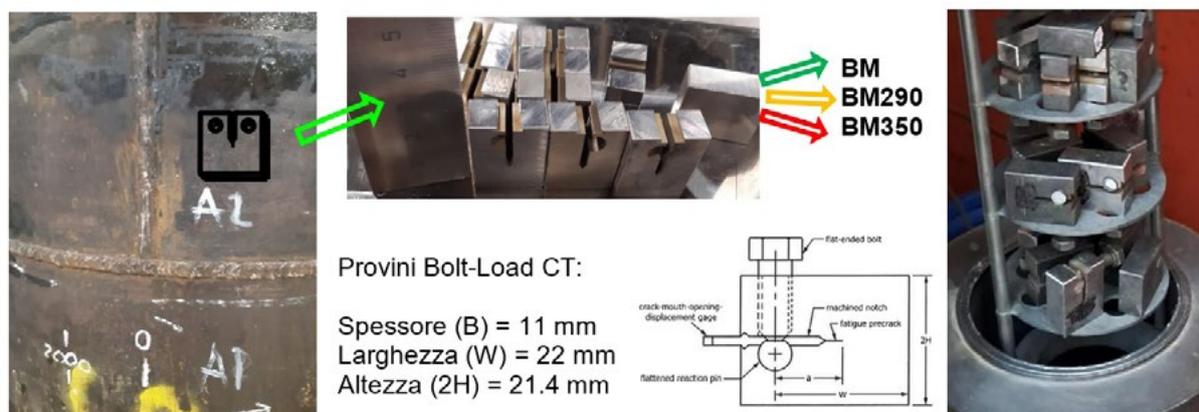
## DESCRIZIONE DELLE PROVE

Per verificare l'effetto della durezza sul materiale, sono stati eseguiti trattamenti termici che hanno prodotto durezze di 290 HV e 350 HV tali campioni sono stati rinominati BM290 e BM350 rispettivamente, mentre il materiale base, caratterizzato da una durezza di 180 HV, è stato rinominato BM. Da tali campioni sono stati prelevati provini di meccanica della frattura per l'esecuzione di prove a lungo termine per la determinazione del valore di soglia del fattore di intensificazione delle tensioni in ambiente idrogeno gassoso a 80 bar ( $K_{IH}$ ). Tali prove hanno lo scopo di verificare l'effetto dell'idrogeno sulla propagazione del difetto (cricca) in base al displacement inizialmente applicato al provino tramite il serraggio di una vite [3-9]. In Fig. 1 è riportato uno schema che mostra la posizione e l'orientazione di prelievo dei campioni  $K_{IH}$  (provino bolt-load CT) insieme ai provini durante la lavorazione e a un disegno del provino con le dimensioni (estratto da [9]); infine, nella medesima figura, è riportato

il cestello contenente i provini  $K_{IH}$  in fase di estrazione dall'autoclave dopo 1000 h di mantenimento a 80 bar di  $H_2$ ; l'applicazione del displacement iniziale è stata compiuta in ambiente inerte (in camera a guanti con  $O_2$  e  $H_2O < 1$  ppm) in modo da evitare la passivazione dell'apice della cricca ed alterare l'interazione dell'idrogeno gassoso con il metallo.

Per comprendere meglio il meccanismo di interazione tra idrogeno e materiale, sono state eseguite prove slow strain rate test (SSRT) [10] caricando idrogeno nel materiale per via elettrochimica. Per lo svolgimento di tali prove sono stati impiegati provini cilindrici con diametro 6 mm ed è stato applicato un caricamento galvanostatico in soluzione  $0.01M H_2SO_4 + 2g/l H_2NCSNH_2$  (tiourea, usata come veleno o poisoning) e  $-10 mA/cm^2$  di densità di corrente applicata. Sono stati prelevati sia provini nel materiale base inalterato (provini MB) che trasversalmente alla saldatura (provini W). Caricamento elettrolitico e applicazione del carico in trazione sono stati avviati simultaneamente. Tutte le prove sono state svolte con una velocità di deformazione pari a  $1E-5 s^{-1}$ . In Fig. 2 è riportato il disegno di un provino SSRT a fianco a una immagine dello svolgimento di una prova all'interno della cella elettrochimica con caricamento in-situ.

Infine, al termine delle prove SSRT e delle prove  $K_{IH}$ , sono state compiute analisi TDA (thermal desorption analysis) per determinare il contenuto di idrogeno nei campioni testati.



**Fig.1** - Posizione di prelievo dei provini dal tubo in API 5L X52 (a sinistra), provini durante la lavorazione (in alto al centro) e schema del provino con le dimensioni (in basso al centro); provini  $K_{IH}$  in fase di estrazione dall'autoclave dopo 1000 h di mantenimento a 80 bar di  $H_2$  (a destra). / Position where the specimens were taken from the API 5L X52 tube (left), specimens during machining (top-center) and sketch of the specimen with dimensions (bottom-center);  $K_{IH}$  specimens during the extraction from the autoclave after 1000 h of exposure at 80 bar of  $H_2$  (right).



**Fig.2** - A sinistra: disegno di un provino SSRT (misure in mm); a destra: Cella elettrochimica con provino montato all'interno durante il caricamento galvanostatico. / Left: sketch of a SSRT specimen (measures in mm); right: electrochemical cell with specimen mounted on the inside during the galvanostatic charging.

## RISULTATI

Il materiale base del tubo (BM) è stato sottoposto a test di caratterizzazione standard per definirne la composizione chimica (Tab. 1) e le proprietà meccaniche (Tab. 2). In Fig. 3 sono riportate le microstrutture del materiale successivamente ai trattamenti termici; la condizione di fornitura (BM) ha mostrato una struttura composta da ferrite e per-

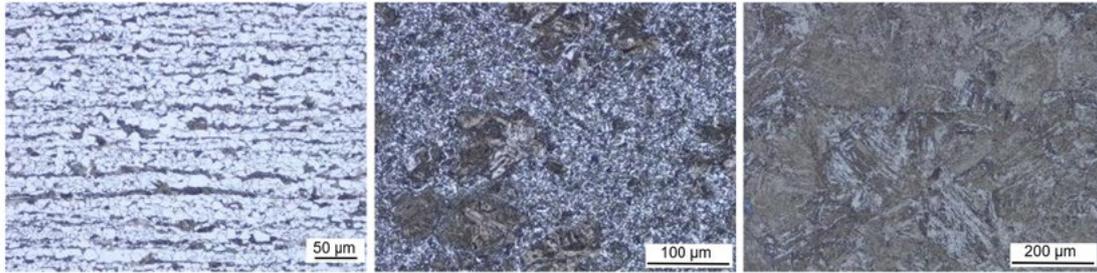
lite disposta a bande (durezza media pari a 180 HV), la condizione BM290 (durezza 290 HV) ha mostrato una microstruttura composta da ferrite aciculare e bainite, mentre la condizione BM350 (durezza 350 HV) è risultata costituita da martensite rinvenuta.

**Tab.1** - Analisi chimica del materiale base del tubo, valori espressi in peso %. / Chemical analysis on the base materiale of the tube, values in weight %.

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
0.246	0.268	1.356	0.108	0.189	0.0017	0.03	0.0056	0.007	0.027	0.023	0.004	bilancio

**Tab.2** - Proprietà meccaniche del tubo misurate con la prova di trazione in aria, a temperatura ambiente. / Mechanical properties of the tube measured with the tensile test in air at room temperature.

Modulo E/ E modulus	$R_{p0.2}$	$R_{t0.5}$	$R_m$	A
[GPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
203	430	441	605	29



**Fig.3** - Microstrutture: BM (a sinistra) composto da ferrite e perlite disposta a bande; BM290 (al centro) ferrite aciculare e bainite; BM350 (a destra) martensite rinvenuta. / Microstructures: BM (left) composed by ferrite and bands of pearlite; BM290 (centre) composed by acicular ferrite and bainite; BM 350 (right) composed by tempered martensite.

Le prove  $K_{IH}$  sono state condotte a 80 bar di  $H_2$  e i provini sono stati mantenuti in esposizione a tale ambiente per 1000 ore.

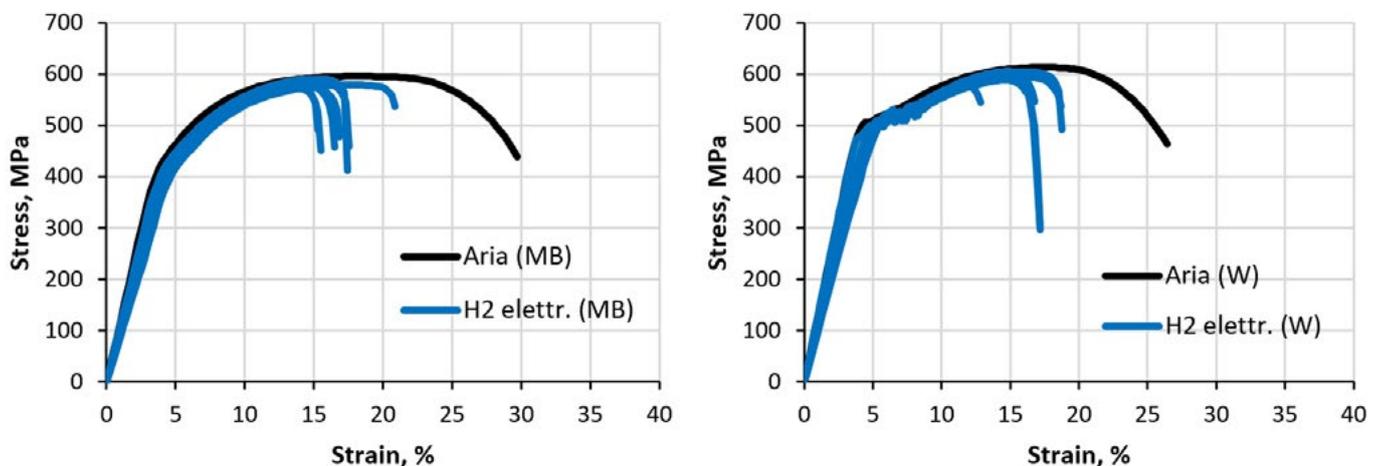
Il grafico riportato in Fig. 5 mostra una suscettibilità maggiore da parte del materiale con durezza maggiore (BM350) che infatti ha evidenziato propagazione del difetto anche a  $75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  mentre nel caso del BM290 tale limite sale a circa  $85\text{-}90 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  e per il BM (inalterato) il valore minimo al quale è stata misurata propagazione risulta maggiore di  $100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ .

Le prove SSRT (Tab. 3) sono state condotte sul materiale base inalterato (MB) hanno evidenziato una riduzione della duttilità molto marcata (strizione e allungamento) mentre il carico di rottura è risultato lievemente inferiore rispetto a quanto misurato in aria. Tutti i provini trasversali alla saldatura hanno riportato rotture nel materiale base. L'aspetto della superficie di frattura del provino ha evidenziato un collare fragile associato ad una porzione

centrale duttile (vedere Fig. 6). inoltre, in prossimità della rottura, sono state osservate cricche secondarie con andamento preferenziale lungo le inclusioni contenute nel materiale.

Infine, è stato rilevato un contenuto di idrogeno nei provini SSRT superiore rispetto ai provini KIH di circa un ordine di grandezza (vedere Tab. 4).

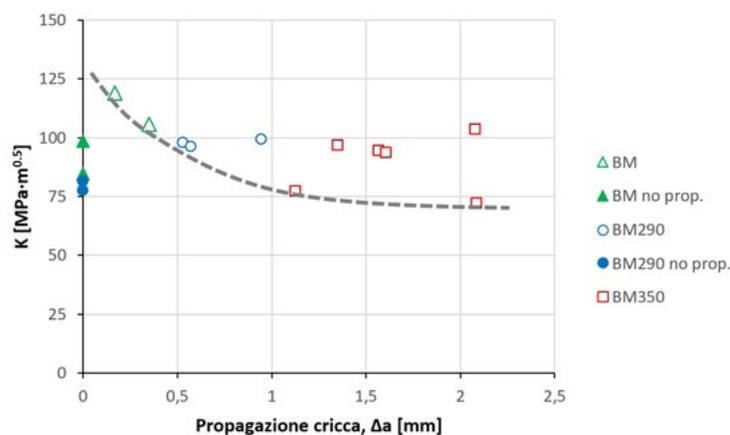
Inoltre, è stato possibile comprendere il meccanismo preferenziale di danneggiamento in ambiente idrogeno; infatti, è stata osservata una rottura preferenziale lungo le inclusioni del materiale nonostante la loro disposizione in direzione perpendicolare rispetto alla tensione applicata. E' stato osservato che le inclusioni agiscono da siti di accumulo dell'idrogeno e possono incrementare la suscettibilità all'infragilimento da idrogeno in acciai datati (con tenore inclusionale superiore rispetto a un materiale nuovo).



**Fig.4** - Curve Stress-Strain associate alle prove SSRT condotte in aria (in nero) e in soluzione con carica elettrochimica del provino ( $H_2$  elettr., in blu); a sinistra i risultati per il materiale base (MB), a destra provini trasversali alla saldatura (W) / Stress-Strain curves related to the SSRTs performed in air (black curves) and in solution with electrochemical charging of the specimen ( $H_2$  elettr., blu curves); on the left the results for the base material specimens (MB), on the right the cross-weld (W).

**Tab.3** - Risultati associati alle SSRT in ambiente idrogeno caricato per via elettrochimica / Results of the SSRT in electrochemical hydrogen charging environment.

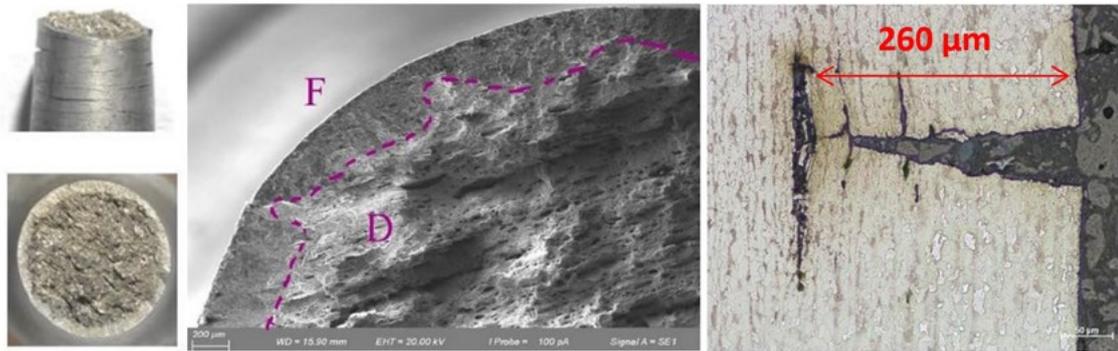
Ambiente di prova Test environment	Dettagli provino/ Details of the specimen	Tempo a rottura/ Time to rupture	Strizione/ Reduction of area	Allungamento a rottura/ Rupture elongation	Tensione a rottura/ Tensile strength	Velocità di deformazione/ Strain rate
		[h]	[%]	[%]	[MPa]	[s <sup>-1</sup> ]
Aria / Air	MB	2.5	70	29	605	1E-5
H <sub>2</sub> (el.)	MB	1.7	18	14	595	1E-5
Rapporto H <sub>2</sub> /aria Ratio H <sub>2</sub> /air	MB	0.68	0.26	0.48	0.98	-
Aria / Air	W	2.3	65	16	613	1E-5
H <sub>2</sub> (el.)	W	1.6	15	8	596	1E-5
Rapporto H <sub>2</sub> /aria. Ratio H <sub>2</sub> /air	W	0.68	0.23	0.5	0.97	-



**Fig.5** - Confronto dei risultati  $K_{IH}$  ottenuti tra i diversi campioni. / Comparison of the  $K_{IH}$  results obtained from different samples.

**Tab.4** - Contenuto di idrogeno in ppm misurato con TDA su provini  $K_{IH}$  e SSRT / Hydrogen content in ppm measured with TDA on  $K_{IH}$  and SSRT specimens.

Tipo di prova/ Type of test	Contenuto di idrogeno misurato con TDA/ Hydrogen content measured with TDA
	[ppm]
$K_{IH}$	0.08±0.1
SSRT	0.5±1.2



**Fig.6** - Provino SSRT dopo la rottura; dettaglio della superficie di frattura; a destra: sezione micrografica in corrispondenza delle cricche secondarie sulla superficie del provino. / SSRT specimen after the rupture; detail of the fracture surface; on the right: micrographic section on the secondary cracks on the surface of the specimen.

## CONCLUSIONI

I risultati ottenuti mostrano una suscettibilità maggiore all'ingrassamento da idrogeno in campioni aventi durezza maggiore; infatti, il  $K_{IH}$  sotto il quale non si misura propagazione della cricca ( $\Delta a$ ) decresce con l'incrementare della durezza. Tuttavia, Nonostante l'incremento di durezza prodotto, nei provini dove è stata misurata propagazione della cricca ( $72 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  su 350 HV), sono stati rilevati valori minimi superiori al requisito  $K_{IH} > 55 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ , impiegato per la progettazione di piping e pipelines secondo ASME [4].

La posizione della rottura in materiale base nei provini

SSRT trasversali alla saldatura permette, qualitativamente, di evidenziare una maggiore suscettibilità di quest'ultimo rispetto alla saldatura; inoltre, è stata osservata una posizione preferenziale delle rotture in corrispondenza delle inclusioni nonostante la loro disposizione in direzione perpendicolare alla tensione applicata.

Tuttavia, è possibile osservare che l'effetto delle inclusioni sopra riportato è stato rilevato con contenuti di  $\text{H}_2$  superiori di un ordine di grandezza rispetto ai provini esposti all'ambiente gassoso.

Infine, il materiale esaminato può essere considerato compatibile con l'ambiente  $\text{H}_2$  gassoso a 80 bar.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] B.P. Somerday, J.A. Campbell, K.L. Lee, J.A. Ronevich, C. San Marchi, Enhancing safety of hydrogen containment components through materials testing under in-service conditions, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 11, 2017, Pages 7314-7321, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.189>.
- [2] Thanh Tuan Nguyen, Kyung-Oh Bae, Park Jaeyeong, Seung Hoon Nahm, Un Bong Baek, Damage associated with interactions between microstructural characteristics and hydrogen/methane gas mixtures of pipeline steels, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 73, 2022, Pages 31499-31520, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.060>.
- [3] UNI CEN/TR 17797:2022 - Infrastrutture del gas - Conseguenze dell'immissione di idrogeno nelle reti gas e identificazione delle relative esigenze di normazione nell'ambito del CEN/TC 234
- [4] Hydrogen Piping and Pipelines - ASME B31.12-2019
- [5] ASME BPVC Section VIII, Division 3 Rules for Construction of Pressure Vessels Division 3, Alternate Rules High Pressure Vessels Article KD-10 Special Requirements for Vessels in High Pressure Gaseous Hydrogen Transport and Storage
- [6] HYDROGEN PIPELINE SYSTEMS IGC Doc 121/14 Revision of Doc 121/04
- [7] ISO 11114-4:2017 - Transportable gas cylinders - Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents - Part 4: Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement
- [8] ANSI/CSA CHMC 1-2014 - Test Methods For Evaluating Material Compatibility In Compressed Hydrogen Applications - Metals
- [9] ASTM E1681-23 - Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials
- [10] ASTM G129-21 - Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking

# Mechanical tests on material API 5L grade X52 under H<sub>2</sub> electrochemical charging and gaseous environment

In this period of "green" transition, hydrogen can be the vector for the replacement of fossil fuels. The use of this gas in existing transport pipelines requires a dedicated study for reliability. The assessment of the hydrogen embrittlement can be performed through electrochemical charging or in gaseous environment.

This work compares the results obtained from slow strain rate tests (SSRT) with in-situ hydrogen electrochemical charging with fracture mechanics tests in gaseous H<sub>2</sub> ( $K_{IH}$  a P=80 bar) on a pipeline steel API 5L grade X52 fabricated in 1970.

**KEYWORDS:** HYDROGEN, PIPELINE API 5L, GASEOUS, ELECTROCHEMICAL, EMBRITTELMENT

[TORNA ALL'INDICE >](#)