

Nuovo criterio di valutazione dei risultati delle prove di tensocorrosione in presenza di H₂S: un esempio di applicazione pratica su un tubo forgiato di alto spessore

TF. Cena, G. Cumino, A. Ghielmetti, L. Torri, P. Policarpo, S. Franci

L'articolo presenta l'applicazione e l'affinamento delle linee guida ExxonMobil in un primo caso pratico per la valutazione della resistenza alla corrosione di nuovo materiale forgiato impiegato per la fabbricazione di tubo speciale anti-collasso, detto buckle arrestor, usato in ambito sottomarino, per profondità fino a 3.000m, in ambienti difficili. Questa nuova metodologia di valutazione dei risultati delle prove di tensocorrosione in presenza di H₂S presenta una serie di operazioni facilmente ripetibili e consente di valutare, mediante indagini metallografiche e analisi decisionali, la presenza di eventuali danneggiamenti da corrosione del tipo "sulphide stress crack" e "critical stress groove", catalogati in letteratura come non accettabili.

PAROLE CHIAVE: PROVA DI TENSOCORROSIONE DA SOLFURI, PIT, CRICCA, RESISTENZA ALLA CORROSIONE

INTRODUZIONE

Gli acciai delle condotte utilizzate nel trasporto di olio e gas sono soggetti a varie condizioni ambientali sempre più impegnative: in particolare possono operare in ambienti corrosivi severi - il cosiddetto "sour service" dovuto ad alte concentrazioni di acido solfidrico H₂S nei fluidi trasportati - in combinazione con sollecitazioni meccaniche. Per questo motivo si rendono necessari opportuni design degli acciai, supportati da valutazioni del loro comportamento in laboratorio, con prove specifiche, come per esempio la prova di tensocorrosione da solfuri Sulphide Stress Cracking (SSC) nota con il nome di Four Point Bend Test (FPBT), fatta in accordo agli Standard NACE. Il punto chiave è la valutazione dei risultati: molto spesso non è sufficientemente chiara ed è soggetta a diverse interpretazioni, soprattutto quando il requisito da soddisfare è "no cracks", come richiesto dalla normativa ISO 15156-2 2020 [1]. Distinguere un pit allungato da una cricca rimane oggetto di dibattito nell'industria Oil&Gas [2], non esistendo linee guida formali negli standard internazionali per differenziare un pit allungato da una cric-

F. Cena, G. Cumino

Cena Interpipes, Brescia

**A. Ghielmetti, L. Torri, P. Policarpo,
S. Franci**

Eni, San Donato Milanese

ca. Solo lo standard internazionale EFC16 indica come misura massima accettabile di una cricca 0.1mm senza fornire alcuna indicazione interpretativa circa la distinzione morfologica tra cricca e pit allungato [3,4]. Recentemente un criterio di valutazione è stato sviluppato nei laboratori ExxonMobil basato su indagini metallografiche dettagliate e poi sintetizzato in un diagramma di flusso di base [5].

FABBRICAZIONE DEL TUBO FORGIATO DI ALTO SPESSORE

I buckle arrestor sono tubi in acciaio al carbonio bonificato che vengono inseriti nella condotta ad intervalli regolari, ma che presentano diametri esterni e spessori decisamente più elevati rispetto alla condotta. Vengono richiesti in esecuzione forgiata quando il diametro esterno e lo spessore sono molto elevati e/o non standard [6], per esempio per dimensioni rispettivamente superiori ai 30" e 70mm.

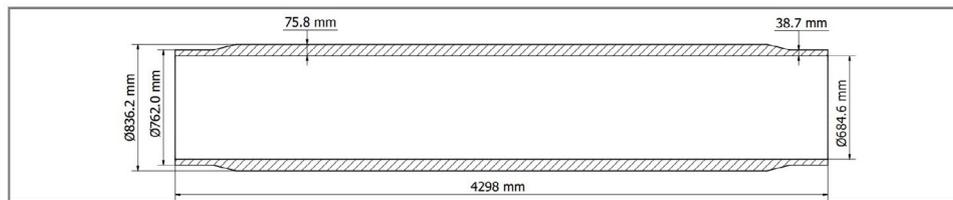


Fig. 1 - Tubo anti-collasso / Buckle Arrestor.

Per l'acciaio di partenza è stata studiata una analisi specifica avente basso carbonio, legata con Mn, Cr, Mo e Ni e con basso Critical Metal Parameter (Pcm) ≤ 0.22 per garantire una buona saldabilità. L'acciaio è stato fabbricato con rottame altamente selezionato: fusione in forno elettrico, trattamento in siviera per raggiungere la composizione chimica desiderata e trattamento sottovuoto per ottenere elevata pulizia da inclusioni dell'acciaio stesso. Sono seguiti il colaggio in lingotto e la fucinatura. Successivamente il forgiato è sottoposto ad un riscaldamento a 920°C seguito da tempra in acqua e successivo rinvenimento per ottenere il grado specificato. Sono state poi eseguite molteplici prove di laboratorio atte a caratterizzare il materiale e validarne la qualità; infine, il forgiato è stato lavorato di macchina alle dimensioni finite e sottoposto ai controlli non distruttivi, visivi e dimensionali finali.

Per gli ambienti più severi questi componenti, assieme all'intera condotta, devono contemporaneamente soddisfare: 1) requisiti elevati di tenacità a basse temperature, 2) resistenza alla corrosione, 3) facile saldabilità. Poter garantire per questi tubi forgiati le medesime prestazioni dei tubi di linea (tipicamente laminati a caldo o saldati longitudinalmente) è tutt'altro che banale tenuto conto che, oltre alle dimensioni finali superiori a quelle della condotta, è necessario prevedere sulle superfici interne ed esterne opportuno sovrametallo per il trattamento di qualità. Per lo studio è stato utilizzato un tubo forgiato speciale in acciaio al carbonio bonificato in grado ASTM A694-16 F60 [7] equivalente a ISO 3183:2019 X60QS/QO [8] - API 5L (46th Ed) X60QS/QO PSL2 [9], con dimensioni come ripreso in fig.1. È stato scelto un buckle arrestor con spessore molto elevato per testare il materiale nelle condizioni più impegnative e critiche.

CARATTERIZZAZIONE METALLURGICA E CORROSIONISTICA DEL FORGIATO

Il tubo forgiato è stato sottoposto ad approfondita caratterizzazione metallurgica e corrosionistica; le prove più specialistiche sono state eseguite presso un laboratorio accreditato. Le prove di trazione longitudinale e trasversale (Tab. 1) hanno dato valori pienamente conformi al grado di acciaio, nell'intorno del valore medio dei risultati ammessi. Le durezza (Tab.2) hanno valori compresi nel range 181÷196 HV10, ampiamente sotto i 200 HV10 e totalmente conformi al richiesto (≤ 230 HV10). Le resilienze (Tab.3) sono state eseguite a temperatura ambiente sino a -70°C e mostrano ottimi valori di energia (superiori a 300J) e area duttile al 100% sino a -30°C: risultato notevole considerando l'elevato spessore in gioco. La Fracture Appearance Transition Temperature (F.A.T.T.) si attesta attorno ai -70°C.

Tab.1 - Trazione / Tensile

TRAZIONE @20°C				
Direz.	Rt 0,5% (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Rt 0,5% /Rm
	415÷516	520÷760	≥ 18,5	≤ 0,9
T	454	547	30	0,83
L	465	560	30	0,83

Tab.2 - Durezze / Hardness

DUREZZA ≤ 230 HV10				
Posizione	1	2	3	4
1,5mm da sup. est.	186	185	190	191
metà spessore	186	182	184	181
1,5mm da sup. int.	184	190	196	189

Per valutare la capacità di resistenza alla propagazione della frattura sono state eseguite altre prove specifiche, quali Crack Tip Opening Displacement (CTOD), Stress Intensity Factor (K_{IC}) e in ambiente corrosivo KI in SSC (K_{ISSC}):

- CTOD a -10°C mostrano valori molto buoni: 2,346mm

e 2,290mm (Tab.4);

- K_{IC} a temperatura ambiente hanno dato risultati molto elevati: 71,57 e 64,97 MPa*m^{1/2} (Tab.5);
- significativi i valori elevati di K_{ISSC} (Tab.6) che non hanno mostrato alcuna propagazione delle cricche.

Tab.4 - CTOD / CTOD

CTOD
@-10°C; L; CTOD ≥ 0,40mm CTOD#1: 2,346mm; CTOD#2: 2,290mm

Tab.5 - K_{IC} / K_{IC}

K_{IC}
@ RT in air; L; KQ#1: 71.57MPa*m ^{1/2} ; KQ#2: 64.97MPa*m ^{1/2}

Tab.6 - K_{ISSC} / K_{ISSC}

KISSC					
NACE TM0177-2016 [9]; Pressione 1 bar H ₂ S, Soluz.3,7pH, Temperatura 23°C; 15 gg.					
Campione	#1	#2	#3	#4	#5
KISSC(MPa* m ^{1/2})	58,1	60,8	59,7	59,6	61,3

Da ultimo si sono effettuate le prove di corrosione Hydrogen Induced Cracking (HIC) e SSC.

Per la prova HIC i valori Crack Length Ratio (CLR), Crack Sensitivity Ratio (CSR) e Crack Thickness Ratio (CTR) sono tutti sempre uguali a zero, cricche e blister non sono presenti. Questo a testimonianza della pulizia da inclusioni

dell'acciaio, estremamente elevata. Per la prova SSC il criterio base di valutazione dei campioni dopo test è: assenza di cricche da SSC con analisi a 100x [1,4]. In Fig.2 sono riportate le fotografie di tre campioni a 100x con le morfologie tipiche delle corrosioni.

Tab.7 - HIC / HIC

HIC			
NACE TM0284-2011 Pressione 1 bar H ₂ S; Soluz. A NACE TM0177 [7]; 96 ore.			
Sezione	CLR (%)	CSR (%)	CTR (%)
	≤13	≤1,5	≤3
Media A1;A2;A3	0,0	0,0	0,0
Media B1;B2;B3	0,0	0,0	0,0
Media C1;C2;C3	0,0	0,0	0,0

Tab.8 - SSC / SSC

SSC (FPBT)	
Prelievo	Metà spessore; T
Parametri Prova	Pressione 1 bar H ₂ S. Soluzione A NACE TM0177 [10]. Carico 90% A.Y.S. 720 ore. Campioni secondo ASTM G39-99 fig. 1c.
Esame	x100; campioni tagliati longitudinalmente in 2 sezioni (5 e 10mm).
Criterio di accettazione	NESSUNA CRICCA (ISO 15156-2)

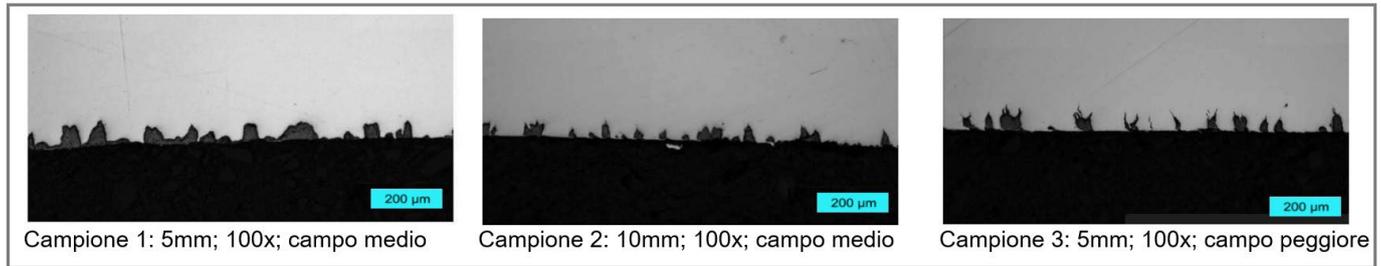


Fig. 2 - Esami metallografici su campioni SSC / Micrografic tests on SSC specimens.

Analizzando nel dettaglio i danneggiamenti da corrosione sono apparse forme ed indicazioni che, a fronte del criterio di accettabilità "nessuna cricca", sono risultate di difficile interpretazione. Quanto precede ha richiesto: 1) la definizione di cricca e 2) la stesura di linee guida (recommended practices) che rendessero la valutazione dei campioni di SSC la più oggettiva e sistematica possibile.

CRITERIO PER LA VALUTAZIONE DELLA CORROSIONE SSC

Il paper C2020-14845 "Micrographic Acceptance Criteria for SSC Testing" presentato alla NACE International 2020 è stato il riferimento iniziale per questo lavoro. Basandosi su studi metallografici specifici fatti su tubi saldati in grado X65 API 5L, gli autori hanno individuato una serie di tipologie di danneggiamento da corrosione con criteri passa/non passa e altri test da eseguire, il tutto sintetizzato in un diagramma di flusso di base. La tipologia dei danneggiamenti è svariata. Sono accettabili i "corrosion pit" ("equiaxed corrosion pit" e "deep corrosion pit") e gli "stress assisted corrosion (SAC) pit", mentre "cracklet" e "stress groove" sono accettabili fintanto che soddisfano specifici rapporti dimensionali e sono supportati da ulteriori analisi (riesecuzione esame metallografico dopo rilucidatura dei campioni SSC, esecuzione micro-durezze in corrispondenza del danneggiamento da corrosione analizzato, esecuzione SSC test (FPBT) con carichi inferiori); in difetto vengono rispettivamente classificati come non accettabili "sulphide stress crack" e "critical stress groove". La metodologia ExxonMobil, applicata solo a tubi saldati longitudinalmente in X65M (con Pcm 0.13÷0.15 e durezze 200÷235 HV10), di dimensioni non note, ma presumibilmente con spessori contenuti, è stata estesa e utilizzata per la valutazione dei risultati di SSC test del tubo forgiato in oggetto realizzato in acciaio al carbonio ASTM

A694-16 F60 con spessore 75.8mm, Pcm ≤0.22; durezze 181÷196 HV10.

L'applicazione pratica è stata l'occasione per introdurre qualche integrazione alla metodologia proposta in [5], inglobando nel nuovo diagramma di flusso Eni/Cena Interpipes tutte le indicazioni per procedere sistematicamente con la metodologia di analisi delle tipologie di danneggiamento. In aggiunta, nei report metallografici sono registrati i dati completi dell'analisi effettuata, a supporto per verifiche a posteriori.

Difatti:

- sono stati definiti e inseriti gli ingrandimenti a cui eseguire l'analisi metallografica: 100x per i casi accettabili di "equiaxed corrosion pit", "deep corrosion pit" e "SAC pit"; 200x÷500x per i casi dubbi passa/non passa di "cracklet" e "stress groove".
- sono state inserite nel diagramma di flusso le immagini ExxonMobil relative alle varie tipologie di danneggiamento da corrosione, unitamente alle due formule "B/(A+B)" e "D/W" (le quote A, B rappresentano rispettivamente le profondità del danneggiamento da corrosione primario e secondario, le quote D e W la l'ampiezza e la profondità del danneggiamento da corrosione nel suo complesso) che possono portare ai due casi passa/non passa;
- è stata aggiunta l'indicazione che i fallimenti "sulphide stress crack" e "critical stress groove" sono tali solo se la profondità di "pit+crack" è superiore a 100µm, di modo da avere anche un parametro dimensionale passa/non passa;
- sono state aggiunte e dettagliate le prove eventualmente necessarie per convalidare, nei casi dubbi passa/non passa seguito applicazione delle due formule sopracitate, l'effettiva capacità del materiale di resistere alla corrosione: K_{ISSC} , CTOD, SSC a 3 mesi, HV0,1 in prossimità dei danneggiamenti da corrosione, test SSC a 1 mese con condizioni di carico e ambiente più realistici all'effettiva applicazione

– fit for purpose test (es. Actual Yield Strength (A.Y.S.) 80% in luogo del 90%, nelle condizioni del sito).

Anche il report metallografico di riferimento è stato modificato come segue. Quando richiesto:

- le quote A, B, D e W sono rilevate e quotate, opportunamente documentate con fotografie e con ingrandimenti degli elementi da caratterizzare fino a 400x;
- i risultati vengono completati dalle prove di misura della profondità del danneggiamento da corrosione; dai risultati di CTOD, K_{ISSC} , e dai valori di HV_{0,1} in pros-

simità dell'indicazione di corrosione.

La figura 3 rappresenta l'andamento tipico di "equiaxed corrosion pit" (la larghezza è superiore alla profondità del pit) e "deep corrosion pit" (il pit è più profondo, ma rimane una generale uniformità della dimensione della larghezza, la morfologia del danneggiamento da corrosione è arrotondata, non appuntita). L'analisi pertanto termina positivamente, senza necessità di ulteriori approfondimenti.

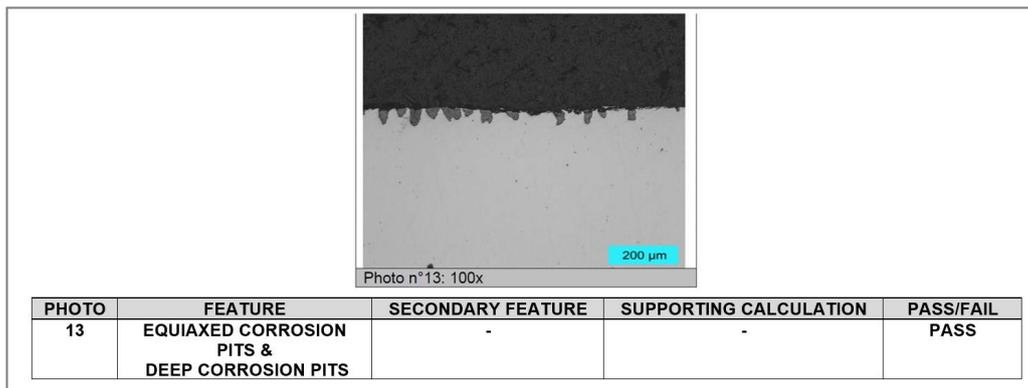


Fig. 3 - Pit da corrosione equiassici e profondi / Equiaxed corrosion pits and deep corrosion pits.

In figura 4 il danneggiamento da corrosione è una combinazione di deep pit (caratterizzazione primaria - il pit è più profondo, ma la morfologia è arrotondata) e SAC pit (caratterizzazione secondaria - il pit presenta un andamento

con angolatura caratteristica e non la direzione tipica della cricca), entrambi ritenuti accettabili. L'analisi pertanto termina positivamente, senza necessità di ulteriori approfondimenti.

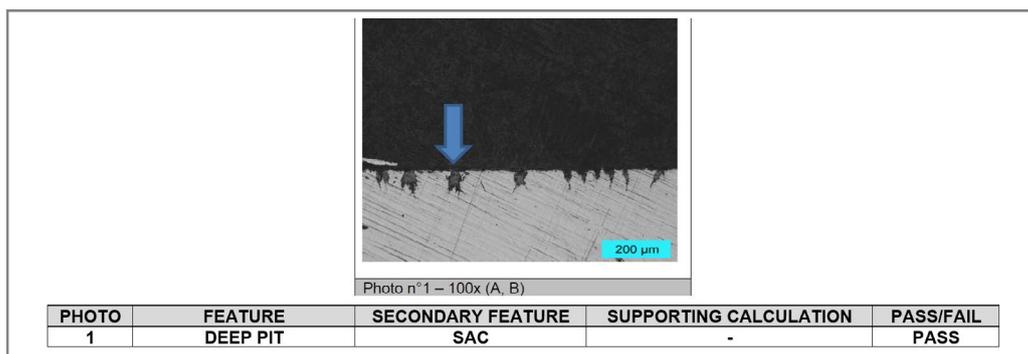


Fig. 4 -Pit da corrosione profondi e da stress / Deep pit and SAC.

In figura 5 il danneggiamento da corrosione è una combinazione di deep pit (caratterizzazione primaria) e cracklet (caratterizzazione secondaria). È pertanto necessario misurare i valori di A e B rispettivamente pari a 41µm e 36µm e visionare l'immagine a ingrandimenti superiori fino a

400x. La formula $E_{x} = \frac{B}{A+B} = 47\% > 25\%$ rende potenzialmente critica la casistica in questione. Tuttavia le successive valutazioni riferite alla la profondità complessiva di deep pit + cracklet = 77µm ≤ 100µm, al valore medio 195 HV_{0,1} delle quattro micro-durezze in prossimità della

figura analizzata, ai valori di K_{ISSC} ($>58\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e CTOD ($>2.2\text{ mm a } -10^\circ\text{C}$), ed ai risultati dei tests SSC a 3 mesi che confermano rispettivamente l'assenza di propagazio-

ne e l'elevata tenacità del materiale, consentono di valutare positivamente, la capacità del forgiato di resistere alla SSC.

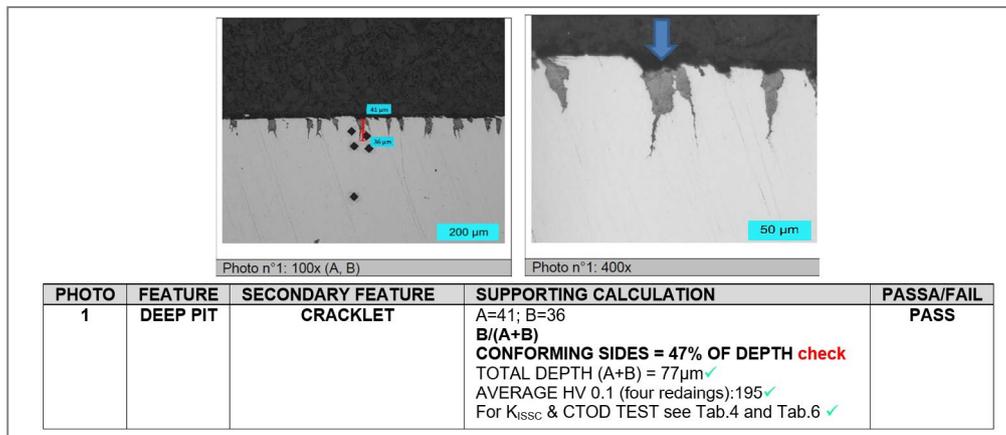


Fig. 5 - Pit profondi e cracklet / Deep pit and cracklet.

In figura 6 il danneggiamento da corrosione è una combinazione di deep pit (caratterizzazione primaria) e cracklet (caratterizzazione secondaria). È pertanto necessario misurare i valori di A e B rispettivamente pari a $52\mu\text{m}$ e $13\mu\text{m}$ e visionare l'immagine a ingrandimenti superiori fino a 400x. L'applicazione della formula ExxonMobil $B/(A+B) = 20 \leq 25\%$ non è critica e consente di procedere, dopo rilievo delle quote D e W, con la successiva formula $D/W = 1.7 \leq 4$, anch'essa non critica. Non è pertanto necessario misurare la profondità di deep pit + cracklet (valore

comunque disponibile dalle quote A e B rilevate e pari a $65\mu\text{m} \leq 100\mu\text{m}$) né eseguire micro-durezze HV0,1. I valori del materiale forgiato di durezza HV10 (basse ed omogenee, sempre inferiori a 200 HV10) unitamente ai valori di K_{ISSC} ($>58\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e CTOD ($>2.2\text{ mm a } -10^\circ\text{C}$), ed ai risultati dei tests SSC a 3 mesi che confermano rispettivamente l'assenza di propagazione e l'elevata tenacità del materiale, consentono di valutare positivamente la capacità del forgiato di resistere alla SSC.

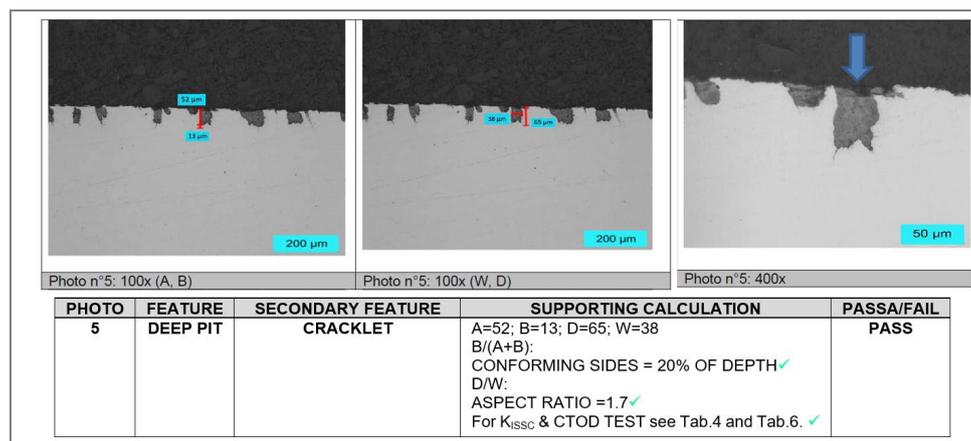


Fig. 6 - Pit profondi e cracklet / Deep pit and cracklet.

CONCLUSIONI

I risultati di SSC sono analizzati ed interpretati secondo l'ultimo diagramma di flusso più ampio e completo di Eni/Cena Interpipes basato sulla metodologia illustrata in [5].

Gli esami metallografici addizionali con ingrandimento fino a 400x, la rilevazione delle quote A, B, D, W con le relative formule $B/(A+B)$ e D/W , le micro-durezze HV0,1 basse ed omogenee, la misura della profondità dei dan-

neggiamenti della corrosione sempre inferiori a 100 μm per i casi potenziali di "sulphide stress cracking" e "critical stress groove" confermano l'accettabilità dei risultati della prova SSC.

A completamento la microstruttura fine ed omogenea, le durezze basse ed omogenee (181÷196 HV10), i valori di CTOD e K_{ISSC} alti, i risultati dei test SSC a 3 mesi, sono tutti

elementi a conferma della buona resistenza alla corrosione del materiale.

Viste le proprietà di questo nuovo materiale, l'onerosa attività di claddatura (riporto interno di saldatura) in Inconel 625 della superficie interna del buckle arrestor può non essere applicata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO 15156-2-2020, Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons.
- [2] M. IANNUZZI, Is it a pit or is it a crack?, www.aboutcorrosion.com (2019).
- [3] H. HUSSEIN, H. ELKHAFIF, S. BADRAN, Zohr Offshore Pipeline – Buckle Arrestor SSC Testing & Mitigation, SPE-197464 MS (2019).
- [4] EFC 16, 3rd Edition "Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steel for H₂S-Containing Environments in Oil & Gas Production".
- [5] T. ANDERSON, D. FAIRCHILD et al. by ExxonMobil, Micrographic Acceptance Criteria for SSC Testing, Houston (Texas), NACE International 2020, paper C2020-14845.
- [6] F. CENA, G. GABETTA, G. CUMINO, Development of Improvement Materials for the Production of Forged Integral Buckle Arrestors, NATO Workshop, Lviv (Ukraine), October 26-27, 2020.
- [7] ASTM A694/A694M 2016 Edition Standard Specification for Carbon and Alloy Steel Forgings for Pipe Flanges, Fittings, Valves, and Parts for High Pressure Transmission Service (2022).
- [8] ISO 3183:2019 Petroleum and Natural Gas Industries – Steel Pipe for Pipeline Transportation Systems (2019).
- [9] API SPEC 5L Line Pipe, 46th Edition April 2018
- [10] NACE Standard TM0177-2016-SG, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments (2016).

New criteria for the evaluation of the SSC corrosion test results: an example of practical application on an heavy wall forged pipe

The paper describes the application and the fine-tuning of the ExxonMobil recommended practices on a first practical case of resistance to corrosion evaluation of a new forged material used to manufacture buckle arrestors for subsea application, harsh environments, and depth up to 3.000m. Such a new assessment methodology of SSC corrosion test results is a system of operations easy to repeat and allows to detect – by means of micrographic examinations and following decision analysis – the presence of possible "sulphide stress crack" and "critical stress groove" corrosion-based damage features that literature classifies as not acceptable.

KEYWORDS: SULPHIDE STRESS CRACKING TEST, FOUR POINT BEND TEST, PIT, CRACK, RESISTANCE TO CORROSION.

[TORNA ALL'INDICE >](#)