

MECCANISMI DI ACCRESCIMENTO E IDENTIFICAZIONE DI DIFETTI MULTIPLI INDOTTI DA IDROGENO (HYDROGEN STEP WISE CRACKING)

Jc. Verkade, C. Rao, E. Proverbio

Negli acciai, lo sviluppo e la propagazione di cricche interne, dovute alla diffusione di idrogeno, può aver luogo secondo meccanismi diversi. Negli ambienti contenenti H₂S in fase acquosa, conosciuti come H₂S umido, è frequente lo sviluppo di difetti multipli interconnessi noti come step wise cracks. È stato osservato che la distribuzione dei bordi grano della matrice metallica ha una notevole influenza sul modo di propagazione di tali difetti. La caratteristica forma ad S delle cricche sembra essere correlata allo scorrimento e alla rottura dei grani cristallini che si trovano nella regione sottoposta a sforzo di taglio tra le cricche che si interconnettono, così come alla propagazione delle cricche stesse attraverso bordi grano ad alto angolo.

L'innesco e la propagazione dell'HIC sono influenzati da molteplici fattori di tipo sia ambientale che metallurgico, tali da poter fare propagare i difetti con velocità estremamente elevate (in alcuni casi sono stati registrati valori di velocità di propagazione longitudinale superiori a 15 mm/mese). Nella presente memoria viene evidenziato come l'utilizzo di appropriate tecniche ultrasonore basate sull'analisi del tempo di volo (ToFD) e l'utilizzo di sonde a 45° permette di individuare con buona approssimazione tale tipo di difetti e di poterne seguire l'evoluzione nel tempo.

PAROLE CHIAVE: HIC, idrogeno, step wise cracking, ultrasuoni

INTRODUZIONE

Gli effetti negativi dell'idrogeno sugli acciai al carbonio sono ben noti, specialmente nell'industria petrolifera. In presenza di alcune sostanze (catalizzatori) come S²⁻, As³⁺ o Sn³⁺, la reazione di ricombinazione dell'idrogeno ridotto catodicamente è fortemente ritardata e gli atomi di idrogeno già adsorbiti sulla superficie dell'acciaio diffondono all'interno di quest'ultimo favorendo la formazione e la propagazione di cricche.

I più esposti ai fenomeni di danneggiamento da idrogeno sono soprattutto gli acciai ferritici. In tali acciai, l'idrogeno atomico si trova ad occupare una posizione interstiziale nel reticolo cristallino cubico a corpo centrato, ed è libero di diffondersi all'interno della matrice metallica fino a quando non incontra

un ostacolo (inclusioni, segregazioni chimiche oppure zone ad elevate tensioni triassiali), che ne impedisce ogni movimento. L'idrogeno atomico si può ricombinare a idrogeno molecolare nei microvuoti e nei difetti e può determinare localmente valori di pressione altissimi (10⁷ bar) tali da provocare fratture o rigonfiamenti (blistering).

Negli acciai, lo sviluppo e la propagazione di cricche interne, dovute all'idrogeno, può aver luogo secondo diversi meccanismi tra cui la Sulfide Stress Cracking (SSC), l'Alkaline Stress Corrosion Cracking (ASCC), lo Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC), l'Hydrogen Blistering e l'Hydrogen-Induced Cracking (HIC). Quest'ultimo a sua volta comprende l'Hydrogen-Induced Stepwise Cracking (SWC), in riferimento alla forma che caratterizza tali difetti.

Gli ambienti contenenti H₂S in fase acquosa, conosciuti come H₂S umido, potrebbero portare l'assorbimento dell'idrogeno nell'acciaio a valori considerevolmente alti, anche grazie alla presenza di eventuali altri costituenti ambientali, quali ammoniaca e cianuri. Queste sono condizioni facilmente riscontrabili in varie operazioni di raffinaria. Negli impianti petroliferi, infatti, l'attacco da idrogeno si può verificare in corrispondenza di quelle apparecchiature per le quali si ha presenza concomitante di acqua e H₂S, in concentrazioni critiche, sia in condi-

Jc. Verkade

Verkade NDT Service GmbH, Meppen-Versen (D)

C. Rao

Sicilservice CND Srl, Milazzo

E. Proverbio

Università di Messina, Facoltà di Ingegneria, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali

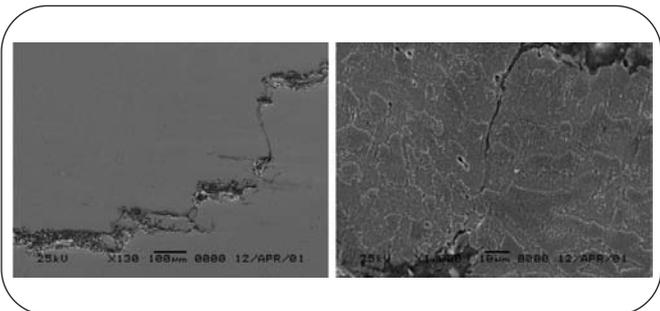


Fig. 1
Formazione di step wise cracking (SWC) per connessione radiale di cricche longitudinali.
Step wise cracking formation due to the radial interconnection of longitudinal cracks.

zioni di esercizio normali che in situazioni transitorie o del tutto casuali. L'incidenza del danneggiamento sarà dunque maggiore laddove i parametri ambientali, unitamente alle proprietà dei materiali, favoriranno tutti i meccanismi chimico-fisici che possono portare all'attacco da idrogeno.

MECCANISMI DI FORMAZIONE E ACCRESCIMENTO DI DIFETTI MULTIPLI (HYDROGEN STEP WISE CRACKING)

Sebbene sia ben dimostrato che le inclusioni non metalliche sono i siti preferenziali per l'HIC, sono state sviluppate numerose teorie per spiegare il comportamento microscopico di tale fenomeno. Tra queste possiamo ricordare la teoria della decoesione, quella della formazione di idruri, dell'incremento di flusso plastico e vari modelli di trasporto [1]. Tutti questi meccanismi si basano sul fatto che nei metalli il danneggiamento da idrogeno è fortemente influenzato dalla presenza di difetti, come bordi grano, dislocazioni e inclusioni, che agiscono come siti di intrappolamento dell'idrogeno. Comunque l'effettiva influenza della microstruttura sul percorso di propagazione delle cricche da HIC è ancora oggetto di studio, soprattutto per quanto riguarda l'identificazione del meccanismo responsabile della definizione dei percorsi a minor resistenza nella propagazione delle cricche o nell'interconnessione delle stesse [2]. Di particolare interesse sono i meccanismi che por-

	Principali compagnie petrolifere USA	Western Canada	North Slope
CSR	<1.5%	non richiesto	dato da registrare
CLR	<15%	<5%	<10%
CTR	<5%	<1.5%	<1%

Tab. 1
Criteria di accettazione di campioni HIC.
Acceptance criteria for HIC [4].

tano all'interconnessione delle cricche attraverso la generazione di difetti multipli noti come step wise cracks (SWC). Le cricche possono essere sia transgranulari che intergranulari e solo in qualche caso l'interfaccia ferrite/perlite o matrice/inclusione possono costituire il percorso preferenziale per la propagazione delle cricche. Un'altra importante caratteristica di tali cricche è che tendono nella parte terminale a ruotare verso la direzione radiale, portando in alcuni casi all'interconnessione di cricche individuali (Fig. 1). E' stato comunque osservato che la distribuzione dei bordi grano ha una notevole influenza sul modo di propagazione dell'HIC [3]. La caratteristica forma ad S delle cricche (Fig. 1) sembra essere correlata allo scorrimento e alla rottura dei grani cristallini che si trovano nella regione sottoposta a sforzo di taglio tra le cricche che si interconnettono (Fig. 1b) così come alla propagazione della stessa attraverso bordi grano ad alto angolo. Quest'ultimo meccanismo si attiva allorché la cricca si arresta durante la sua propagazione planare in conseguenza della mancanza di bordi grano ad alto angolo o piani di clivaggio paralleli alla direzione di laminazione mentre l'orientazione dei grani circostanti nella zona sottoposta a taglio non permette alla cricca di deviare per scorrimento plastico. L'interconnessione delle cricche può portare in alcuni casi al completo distacco di porzioni di materiale così come evidenziato in Fig. 2.

TECNICHE DI INDAGINE

Lo standard NACE TM0284 descrive le tecniche per la valutazione della resistenza alla step wise cracking di acciai utilizzabili per apparecchiature soggette ad H₂S umido, sulla base di risultanze di prove di esposizione in acqua di mare sintetica satura di H₂S per 4 giorni. La valutazione dell'estensione dei difetti è fatta sulla base di osservazioni al microscopio ottico che permettono l'individuazione di parametri geometrici quali il rapporto di sensibilità della cricca (CSR), il rapporto di lunghezza (CLR) ed il rapporto di spessore (CTR). Ciò nonostante i criteri di accettabilità non sono ben definiti ma variano da utilizzatore ad utilizzatore. In Tab. 1 sono riportati alcuni valori ricavati da [4]

Nel caso di strutture in impianto soltanto l'utilizzo di tecniche di indagine non distruttiva permette una valutazione della presenza e dell'estensione di questi difetti senza dover fermare l'impianto stesso. La tecnica del tempo di volo di impulsi ultrasonori manuali e con il metodo TOFD automatico, in tutte le sue versioni (A-Scan-, B-Scan-, C-Scan-, Tomografia, ecc..) è sicuramente quella che meglio si presta a questo tipo di indagine. La caratterizzazione di difetti HIC ed in particolar modo di step wise cracking pone però, nell'utilizzo di tale tecnica, alcune problematiche legate alla necessità di determinare con accuratezza i parametri geometrici ortogonali alla superficie metallica. L'utilizzo di scansioni su piani a 45° con onde di taglio rende possibile il superamento di tali difficoltà. I criteri di accettabilità per questa tecnica sono forniti dalla norma API RP 579:2000.

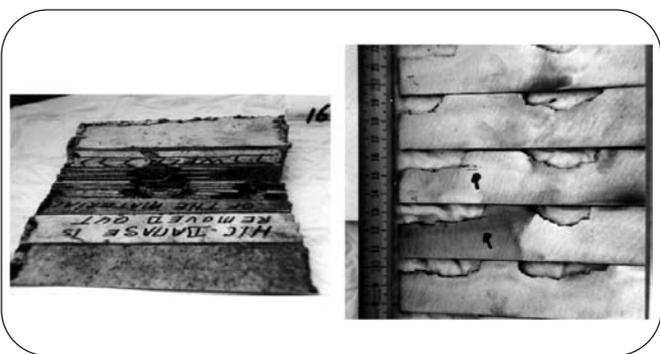


Fig. 2
Effetto dell'affioramento di cricche multiple sulla parete di una apparecchiatura.
Effect of the propagation of step wise cracks to the internal surface of a vessel.

Severità	Estensione difetto
0	Nessuna indicazione
I	Indicazioni parallele alla superficie con dimensione < 3 mm
II	Indicazioni parallele alla superficie con dimensione > 3mm, ma < 5mm
III	Indicazioni con dimensione > 5mm, ma < riflessione totale
IV	Indicazioni con dimensione uguale alla riflessione totale (> 6 mm ma < 15 mm)
V	Indicazioni con dimensione > riflessione totale (> 15 mm)
VI	Indicazioni da sonda angolare per gradini superiori ad 1mm per spessori di parete fino a 10mm o superiori ad 1,5mm per spessori di parete oltre i 10mm (no SWC).
VII	Indicazioni da sonda angolare per gradini superiori ad 1mm per spessori di parete fino a 10mm o superiori ad 1,5mm per spessori di parete oltre i 10mm (presente SWC tangenziale).
VIII	Indicazioni da sonda angolare per gradini superiori ad 1mm per spessori di parete fino a 10mm o superiori ad 1,5mm per spessori di parete oltre i 10mm (presente SWC longitudinale).
IX	Come la classe VII ma SWC connesso alla superficie
X	Come la classe VIII ma SWC connesso alla superficie

▲
Tab. 2

Classificazione dei difetti riscontrabili con la tecnica del ToFD a 0° e 45° C.
Defect classification following 0° and 45° angle probe ToFD technique.

Un esempio di classificazione dei difetti, utilizzata in varie occasioni dagli Autori della presente memoria per la definizione dell'indice di severità dell'attacco da HIC, è riportato in Tab. 2.

VELOCITA' DI PROPAGAZIONE

I fattori che influenzano l'HIC sono molteplici e sono di tipo sia ambientale che metallurgico. Nella prima classe rientrano:

- Alta concentrazione di H₂S (generalmente >2000ppm) e pH al di sopra di 7,8;
- Presenza di H₂S (generalmente >50ppm) e pH al di sotto di 5,0;
- Presenza di acido cianidrico (HCN) o altri composti del cianuro (generalmente >20ppm nella fase acquosa);
- Altri ambienti con alto potenziale di attività dell'idrogeno.

È da notare, comunque, che il cracking da idrogeno si può manifestare già per concentrazioni di H₂S >50ppm, ed il range di temperatura in cui il fenomeno dell'HIC è più importante va da 27 a 38°C. In questo intervallo si è potuto determinare il più basso valore critico della pressione parziale di H₂S in fase gassosa, che era di 0,06 atm (4,1 x 10⁻⁴MPa) [5].

Negli studi effettuati in ambienti acidi (pH <7) il tasso di assorbimento dell'idrogeno tendeva ad aumentare con l'abbassarsi del pH. Si sono avuti poi differenti risultati di laboratorio [6] riguardo l'effetto della pressione parziale di H₂S e CO₂ sul tasso di assorbimento dell'idrogeno. In alcuni studi il tasso di assorbimento cresceva al crescere della sola pressione parziale di H₂S; in altri cresceva al crescere sia della pressione parziale di H₂S che di quella della CO₂, considerando una minor influenza dell'anidride carbonica. Infine, il tasso di assorbimento dell'idrogeno nell'acciaio cresceva per bassi valori della pressione parziale di H₂S ed alti valori della pressione parziale di CO₂. Comunque, per alti valori della pressione parziale di H₂S si ha la formazione di un film di solfuro stabile che tende a ridurre il tasso di assorbimento dell'idrogeno. Per quanto riguarda i fattori metallurgici possono essere ricordati la permeabilità dell'idrogeno nell'acciaio, la massima durezza delle zone di segregazione e la dimensione delle inclusioni (tipica-

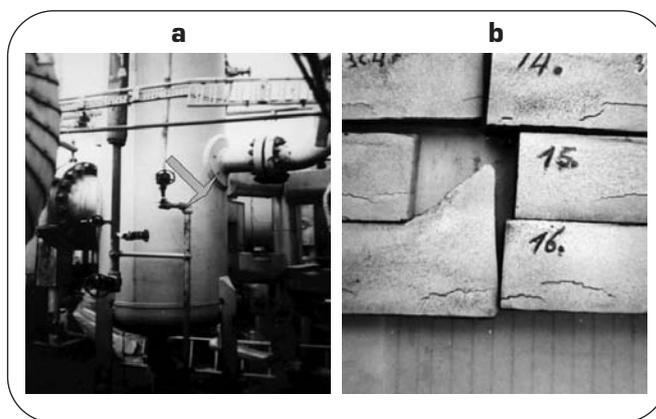
mente solfuro di manganese) [7].

Sulla base di tali fattori si possono registrare delle velocità di propagazione piana e radiale dei difetti anche molto elevate (>15mm/mese e 1mm/mese rispettivamente), così come illustrato nell'esempio riportato nel paragrafo seguente.

UN ESEMPIO EMBLEMATICO [8]

Il caso riportato di seguito è stato scelto come esempio per evidenziare da un lato la potenzialità della tecnica ToFD a 45° e dall'altro di sottolineare l'elevato grado di rischio legato all'insorgenza di fenomeni di HIC e la necessità di una opportuna definizione dell'RBI dell'impianto.

L'oggetto a cui si fa riferimento è un'unità di riciclaggio del gas che fa parte di un'unità di desolfurazione del greggio (H₂S 5000 ppm, 65 bar, 35° C). Durante un'ispezione preliminare fu osservata, al di sotto del bocchello di ingresso, un'area con difetti tipo laminazione a differenti profondità, parzialmente interconnessi, ma senza evidenza di difetti affioranti. Nell'indagine successiva fu evidenziata la crescita dei difetti e due anni dopo furono individuati evidenti affioramenti di difetti tipo step wise cracking (Fig. 3). A



▲
Fig. 3

L'apparecchiatura oggetto di indagine (a) e i difetti riscontrati nel mantello (b).

The inspected vessel (left) and the defects observed in its mantle (right).

▲
Fig. 4

Evoluzione dell'estensione dei danneggiamenti nel

tempo in un tamburo di riciclaggio del gas.

Damage evolution in the mantle of the drum during three years.

seguito dell'indagine, un mese dopo, fu deciso di sostituire la porzione del mantello dell'apparecchiatura interessata al danno con un acciaio della stessa qualità di quello utilizzato per la fabbricazione dell'apparecchiatura (19Mn5) e libero da inclusioni. Prima e dopo la saldatura furono effettuati gli opportuni trattamenti termici di distensione.

Circa 4 mesi dopo fu effettuata una nuova approfondita indagine

sulla zona sostituita che ha evidenziato la presenza di indicazioni maggiori di 3 e 5 mm e sei punti con dimensione maggiore di 10 mm a due differenti profondità (11-16 mm e 21-25 mm rispettivamente), a confronto di uno spessore della lamiera pari a 25,5 mm. Sette mesi dopo furono osservati i primi difetti da step wise cracking affioranti (Fig. 4) e quattro mesi dopo fu deciso di sostituire integralmente l'apparecchiatura con una costruita con differente acciaio (TstE 315 HIC resistant).

CONCLUSIONI

Il danneggiamento da idrogeno (HIC) in ambienti a bassa temperatura ed in presenza di H₂S può evolvere sino alla formazione di difetti multipli interconnessi da cricche radiali (Step wise cracking). In queste condizioni la stabilità strutturale delle apparecchiature è seriamente compromessa. I fattori che influiscono sulla velocità di propagazione sono molteplici, ma tali da far registrare in alcuni casi valori superiori a 15 mm/mese (propagazione longitudinale). L'utilizzo di appropriate tecniche ultrasonore basate sull'analisi del ToFD e l'utilizzo di sonde 0° e di sonde a 45° permette di individuare con buona approssimazione tale tipo di difetti e di poterne seguire l'evoluzione nel tempo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Birnbaum H.K., Environmental induced cracking of metals, NACE 1990: 10-21
- [2] Elboujdaini M., NACE International 1998; paper n° 748
- [3] Vegas V., Caleyó F., Gonzales J.L., Baudin T., Hallen J.M., Hallen, Penelle R., Scripta Materialia, 52 (2005), 147-152.
- [4] Tang H.H. and Cayard M.S., NACE International Corrosion 1999; paper n° 421
- [5] Van Gelder M.J., Simon T., Kroese C. J., Corrosion Vol. 42, n° 1.
- [6] NACE International Publication 8X194, 1994.
- [7] Hara T., Asahi H., Ogawa H., Corrosion Vol. 60, n° 12

ABSTRACT

GROWING MECHANISMS AND LOCALIZATION TECHNIQUES OF HYDROGEN STEP WISE CRACKING

Keywords: HIC, hydrogen, step wise cracking, ultrasound

Different mechanisms can be identified for crack nucleation and propagation due to hydrogen diffusion in steel (HIC). In the environments characterized by H₂S dissolved in water, known as wet H₂S, multiple interconnected defects called step wise cracks are frequently observed.

The precise influence of steel microstructure on the propagation path of the HIC cracks is still under debate, especially with regard to the identification of the mechanisms responsible for the low resistance paths to crack to crack propagation and interconnection.

It has been observed that grain boundary distribution and orientation in the metal matrix has a great influence on propagation mode of such defects. The characteristic "S" shape of the HIC cracks can be related to the slip and cracking of grains located in the shear stressed regions between interacting cracks as well as to propagation through high angle boundaries (Fig. 1).

Nucleation and propagation of hydrogen induced cracks is influenced by several factors either related to the environment and to the steel metallurgy, but in both cases extremely high cracks propagation rate could be observed (in some cases longitudinal crack propagation rate as high as 15 mm/month [$5.7 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{m/s}$] has been observed).

Already the NACE Recommended Practices RP0296-2004 had the aim to define the nature and extension of the problem reporting a detailed analysis of the occurrence and severity of hydrogen induced cracks in steel pressure vessels in wet H₂S environment. The NACE Standard TM0284, "Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking" was developed to evaluate the resistance of pipeline and plate steels to hydrogen-induced-cracking (HIC) and to provide a reliable test method for comparison of test data from different laboratories (Tab. 1).

In the present work it has been evidenced how the use of suitable ultrasound techniques based on the evaluation of the time of flight (ToFD) and the use of 45° angle probes allow to localize with a good precision such defects and to follow their evolution in the time. An emblematic case history related to a gas recycling drum of a crude oil desulphuration unit is reported (Fig. 3 and 4).