

Studio della NN-SCC di acciai per tubazioni interrato tramite prove di flessione in tre punti

M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, T. Pastore

Scopo del lavoro è stato la valutazione delle condizioni di innesco della NN-SCC di un acciaio per tubazioni interrato API 5L X65, adottando provini di flessione in tre punti prelevati in pieno spessore in direzione trasversale rispetto alla tubazione. Sono state effettuate prove di flessione lenta, monotone o monotone fino al raggiungimento di condizioni di deformazione plastica, con successiva variazione ciclica del carico a bassa frequenza. Allo scopo di riprodurre una superficie corrosa con morfologia simile a quella osservata in campo è stata adottata una particolare procedura di precorrosione elettrochimica, sviluppata in precedenti lavori. I risultati ottenuti hanno permesso di osservare l'innesco di numerose microcricche sui provini con superficie precorrosa, mentre tali microcricche sono state osservate sui provini con superficie tal quale in quantità significativamente inferiore. La morfologia delle microcricche innescate dagli attacchi localizzati è risultata molto simile ai casi di NN-SCC osservati in esercizio.

PAROLE CHIAVE:

acciaio, corrosione, fatica, frattura, mecc. frattura, def. plastiche, prove meccaniche

INTRODUZIONE

La NN-SCC è una particolare forma di corrosione sotto sforzo delle tubazioni interrato che si verifica quando sono presenti particolari condizioni: distacco del rivestimento della tubazione che permette l'ingresso di umidità a contatto con il metallo, ma non la penetrazione della protezione catodica; presenza di CO₂ nel terreno in modo da avere al di sotto del rivestimento una soluzione molto diluita di bicarbonati e CO₂ a pH tra 6 e 7 e, soprattutto, una lenta sollecitazione in campo plastico [1].

I fenomeni di NN-SCC vengono generalmente osservati in laboratorio tramite prove SSR su provette cilindriche dopo il raggiungimento della strizione del provino. Queste prove sono poco rappresentative delle condizioni reali di esercizio, poiché sono caratterizzate da uno stato di trazione monoassiale, con insorgenza di uno stato di sforzo triassiale durante la strizione.

Un ulteriore problema che si incontra nello studio in laboratorio dei fenomeni di NN-SCC è rappresentato dalla superficie dei provini poiché in esercizio si osserva l'insorgenza della NN-SCC solo dopo numerosi anni, durante i quali sulla superficie della tubazione si innescano attacchi localizzati.

Precedenti lavori [2] hanno permesso di mettere a punto una tecnica di ottenimento di superfici precorrose per via elettrochimica. In questo modo vengono realizzati sui provini degli attacchi localizzati che possono fungere da innesco per le cricche di NN-SCC. In questo lavoro le condizioni di innesco della NN-SCC sono state studiate adottando provini di flessione in tre punti prelevati in pieno spessore in direzione trasversale ed effettuando prove di flessione lenta monotone o monotone fino al raggiungimento di

condizioni di deformazione plastica, con successiva variazione ciclica del carico a bassa frequenza.

Infine la velocità di propagazione delle cricche è stata valutata attraverso il metodo di Wei e Landes [3] dalla misura della velocità di propagazione di cricche di corrosione-fatica nell'ambiente promotore della NN-SCC.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Materiale

Le prove sono state condotte su un acciaio per tubazioni interrato ferritico-perlitico laminato a caldo classificato secondo la norma API 5L X65. La tabella 1 ne riporta la composizione chimica.

Ambiente

Per l'esecuzione delle prove è stata impiegata una soluzione costituita da 0,483 g/L NaHCO₃, 0,122 g/L KCl, 0,18 g/L CaCl₂ e 0,1 g/L MgSO₄. Questa soluzione, identificata con la sigla NS4, è stata proposta da Parkins [4] e rappresenta la composizione media dell'estratto acquoso dei terreni nei quali sono stati osservati numerosi casi di NN-SCC sui metanodotti canadesi. La soluzione NS4 ha pH pari a 8,3. Saturando questa soluzione con CO₂ il pH si abbassa. Per ottenere un pH pari a 7,1 la soluzione NS4 viene saturata con una miscela CO₂/N₂ con pressione parziale di CO₂ pari a 0,05 atm.

Per la realizzazione della precorrosione elettrochimica questa soluzione è stata modificata aumentando la concentrazione di CO₂ e di bicarbonato. È stata infatti utilizzata una concentrazione di HCO₃⁻ pari a 12,4 g/L e la soluzione è stata saturata con CO₂ ad 1

Marina Cabrini, Sergio Lorenzi,
Paolo Marcassoli, Tommaso Pastore
Dipartimento di Progettazione e Tecnologie
Università degli Studi di Bergamo

C	Mn	Si	P	S	Mo	Cu	Nb
0,09	1,64	0,24	0,003	0,002	0,002	0,011	0,049

TAB. 1 **Composizione chimica dell'acciaio in esame (% peso).**

Chemical composition of the steel (% weight).

atm. Si ottiene in questo modo una soluzione a pH circa 7, con una concentrazione molto più elevata delle specie carbonatiche. La precorrosione elettrochimica è stata effettuata attraverso l'esecuzione di 10 cicli di voltammetria ciclica con velocità di imposizione del potenziale di 20 mV/s da -1,8 a +1,8 V vs SCE. Prima dell'esecuzione delle prove entrambe le soluzioni sono state deaerate con azoto per almeno 24 ore prima del loro impiego, in seguito sono state saturate con il gas con la pressione parziale di CO₂ desiderata per almeno 2 ore e, in ogni caso, fino al raggiungimento del valore di pH desiderato stabile.

Prove di corrosione sotto sforzo

Sono state effettuate alcune prove preliminari di Slow Strain Rate, in accordo con la Norma ISO 7539-7, impiegando provini cilindrici con tratto utile di 3 mm di diametro, sia con superficie lucidata che con superficie lucidata e precorrosa per via elettrochimica. È stata adottata una velocità di deformazione costante pari a $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Durante la prova di SSR si è registrato il carico applicato al provino in funzione del tempo, quindi è stato possibile ricavare le curve sforzo-deformazione. In seguito è stata misurata la strizione percentuale dei provini e si è proceduto all'analisi delle superfici di frattura al microscopio elettronico a scansione.

Le prove di flessione in tre punti sono state effettuate con il dispositivo illustrato in Figura 1, in controllo di spostamento della traversa, su provini ricavati in pieno spessore in direzione trasversale. Il campo di deformazione del provino durante la prova di flessione era stato precedentemente studiato mediante simulazione al computer con il codice di calcolo DEFORM-2D®, sviluppato per la modellazione bidimensionale agli elementi finiti di processi di lavorazione per deformazione plastica. Si è considerata una modellazione con stato piano di deformazione (plane strain), che conduce ad un modello accurato in termini di deformazioni, ma che tende a sovrastimare i valori delle sollecitazioni [5]. Il comportamento del materiale era stato considerato elasto-plastico incrudente e definito a partire dalle curve sforzo-deformazione ottenute nelle prove di trazione. I particolari delle simulazioni numeriche sono riportate in [5,6]. Attraverso queste simulazioni è stato possibile ottenere i valori di deformazione totale e della velocità di deformazione delle fibre più tese nelle prove di flessione lenta. È stata scelta una velocità di spostamento della traversa pari a 0,02 mm/min, corrispondente ad una velocità di deformazione delle fibre più tese di circa 10^{-6} s^{-1} .

Le prove a carico ciclico (Ripple Loading - RL) sono state effettuate con una metodologia simile a quella illustrata per le prove di flessione monotona, interrompendole al raggiungimento di un valore superiore al 5% del carico corrispondente alla deviazione dalla linearità della curva carico-spostamento. Per questo valore si è supposto che inizi la deformazione plastica del provino. A questo punto si è proseguito in controllo di carico, facendo variare con andamento sinusoidale il carico applicato tra il 90 ed il 100% del valore raggiunto al termine della prima fase, con frequenza pari a 10^{-2} s^{-1} (per un totale di 14 giorni circa). Queste prove sono state messe a punto per simulare la reale fluttuazione della pressione all'interno delle condotte in esercizio.

Durante le prove di SB e RL è stato registrato il carico imposto in funzione dello spostamento della traversa. Alla fine delle prove tutti i provini sono stati osservati al visore ottico a 50 ingrandimenti ed al microscopio elettronico a scansione per la determinazione di eventuali cricche.

Prove di corrosione-fatica

Le prove di fatica e C-F sono state effettuate su provini di flessione in tre punti del tipo Single-Edged-Notched-Three Points Bending precriccati a fatica fino a raggiungere una cricca di 3 mm. Quindi è stata registrata la velocità di avanzamento della cricca di fatica

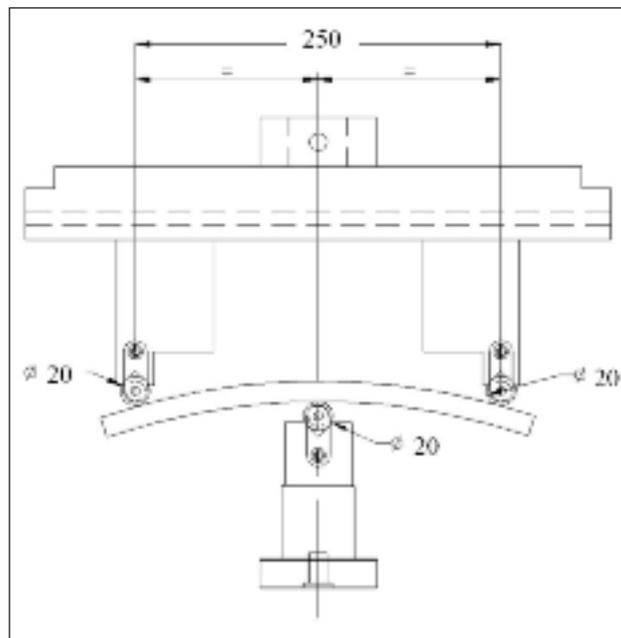


FIG. 1 Dispositivo per le prove di flessione in tre punti.
Device for 3 point bending tests.

o corrosione-fatica (da/dN) in funzione del ΔK applicato lavorando con cicli sinusoidali di carico con fattore di asimmetria $R = P_{\min}/P_{\max}$ pari a 0,6. Sono state effettuate prove a ΔK decrescente fino al raggiungimento del Keth, in seguito la prova è proseguita a P costante, quindi ΔK crescente, fino a rottura del provino. Le prove in aria sono state effettuate alla frequenza di 18 Hz, le prove in soluzione NS4 saturata con CO₂ a 0,05 atm al potenziale di corrosione con una frequenza di 0,2 Hz. Per valutare la velocità di propagazione delle cricche per NN-SCC si è adottato l'approccio di Wei e Landes, che considera additivi i contributi alla velocità di propagazione della cricca di corrosione-fatica (da/dN)_{CF} da parte della fatica pura (da/dN)_F e della corrosione sotto sforzo (da/dN)_C [3]:

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_C = \left(\frac{da}{dN}\right)_F + \left(\frac{da}{dN}\right)_C \quad \text{Eq. 1}$$

Nel grafico da/dN vs ΔK è stato quindi individuato l'intervallo di propagazione della cricca con i due contributi. In questo intervallo è stata determinata la velocità di propagazione alla quale è stato sottratto il contributo della fatica in aria, valutata tramite la legge di Paris.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Figura 2 riporta le curve SSR ottenute per l'acciaio X65 in soluzione NS4. Come si può notare le curve ottenute in ambiente mostrano uno scostamento minimo da quella in aria. La Figura 3 riporta le immagini macro e i particolari a 1000 ingrandimenti dei provini al termine delle prove SSR in aria e in soluzione NS4 saturata con la miscela di CO₂/N₂. Sono stati sottoposti a prova sia un provino con superficie lucidata che uno con superficie lucidata e precorrosa per via elettrochimica. Si nota come l'ambiente abbia ridotto la strizione percentuale del provino e vi siano delle piccole zone di avanzamento fragile. Tuttavia entrambi i provini presentano ancora una forte strizione percentuale, ciò sta ad indicare che nelle prova SSR non si riesce a raggiungere tramite trazione uniaxiale una condizione di deformazione plastica uniforme sufficiente per innescare le cricche di NN-SCC.

Come è stato illustrato precedentemente [5], nelle prove di piega lenta è possibile ottenere delle deformazioni plastiche maggiori

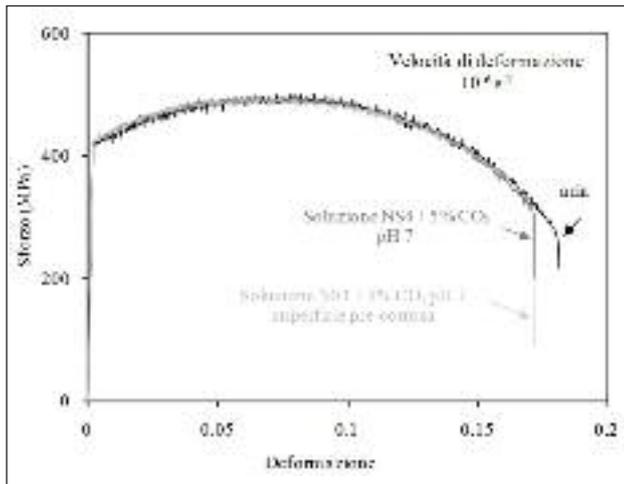


FIG. 2 *Curve sforzo/deformazione ottenute dalle prove SSR su provino cilindrico con superficie lucidata e lucidata e precorrosa per via elettrochimica.*

Loading curves from SSR tests on specimens with and without electrochemical pre-corrosion.

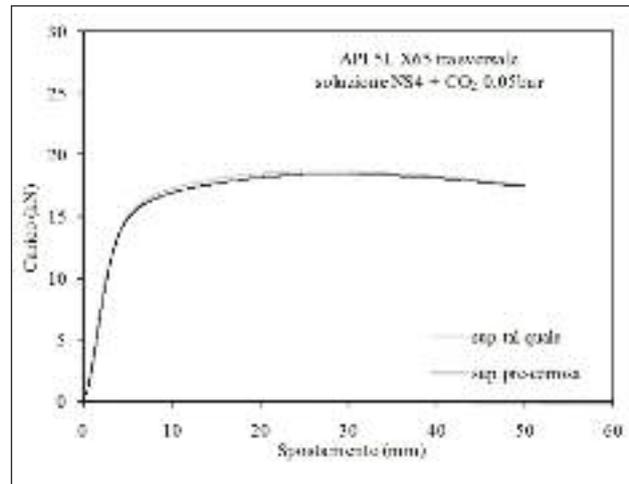


FIG. 4 *Curve di piega lenta ottenute in soluzione NS4 saturata con CO₂ a 0,05 atm sui provini di acciaio X65 con superficie tal quale o con superficie precorrosa.*

Loading curves from Slow bending tests on X65 steel specimens in NS4 solution saturated with 0,05 bar CO₂ with and without pre-corrosion.

rispetto alla massima deformazione plastica uniforme raggiunta con le prove SSR. La Figura 4 riporta le curve di SB per l'acciaio in esame in soluzione NS4 saturata con CO₂ a 0,05 atm, sia con superficie tal quale che con superficie lucidata e precorrosa per via elettrochimica. Non sono presenti diminuzioni evidenti del carico imputabili a propagazione lenta o instabile di cricche. L'esame frattografico del provino con superficie tal quale al termine della prova SB in ambiente promotore di NN-SCC mostra la presenza di rari inneschi di cricca, in corrispondenza di attacchi localizzati (Figura 5a). L'esame al microscopio elettronico a scansione del provino con superficie lucidata e precorrosa mostra la presenza di numerosi piccolissimi embrioni di cricca, in corrispondenza degli attacchi localizzati generati dalla precorrosione stessa (Figura 5b).

Questa tecnica di preparazione della superficie sembra quindi in grado di favorire, in termini statistici, il raggiungimento delle condizioni di innesco del fenomeno e di ricreare uno stato superficiale molto più simile a quello osservabile in esercizio solo dopo anni di esposizione. Tutti gli embrioni di cricca individuati giacciono, come atteso, in direzione perpendicolare alla sollecitazione di trazione agente all'estradosso dei provini. Dato che la profondità degli attacchi localizzati innescati per via elettrochimica è molto piccola, si può ritenere che la nucleazione delle cricche sia maggiormente legata alla variazione locale dell'ambiente all'interno della cella occlusa, generata dall'attacco localizzato, con un minor effetto della concentrazione degli sforzi. Precedenti lavori avevano già indicato il ruolo preponderante

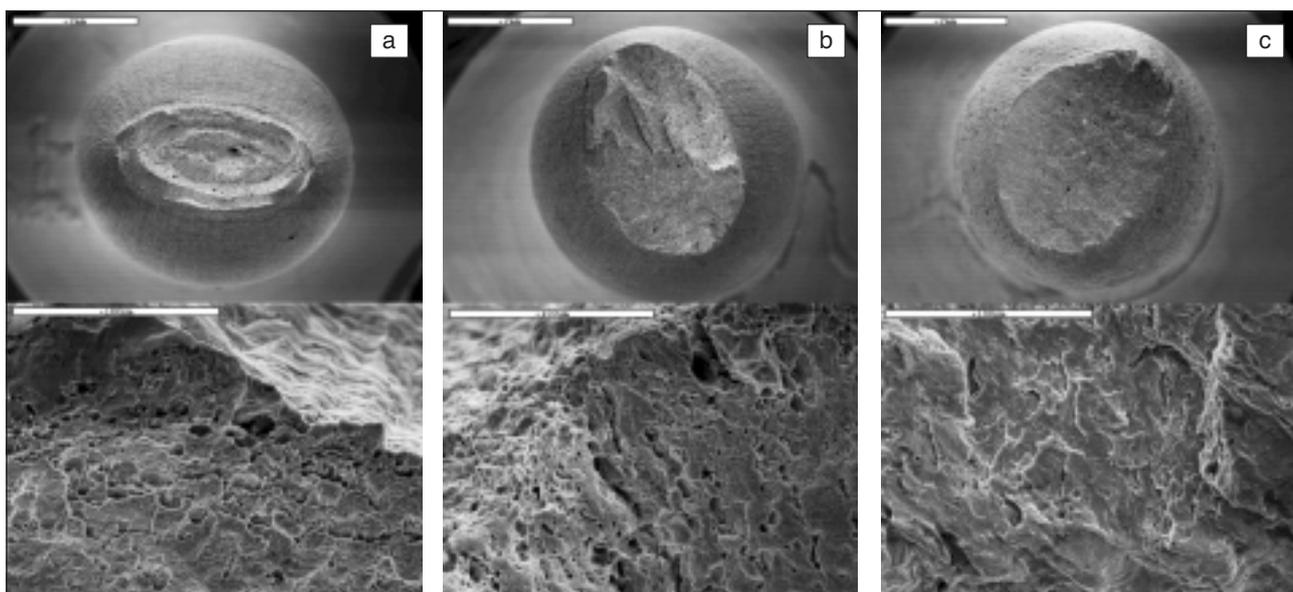


Fig. 3 *Aspetto dei provini di SSR dopo la prova a) in aria, b) e c) in soluzione NS4 saturata con CO₂/N₂ b) provino con superficie lucidata, c) provino con superficie precorrosa per via elettrochimica.*

Fracture morphologies : a) SSR test in air; b) SSR test in NS4 solution saturated by CO₂/N₂ mixture; c) SSR test in NS4 solution saturated by CO₂/N₂ mixture on pre-corroded specimen.

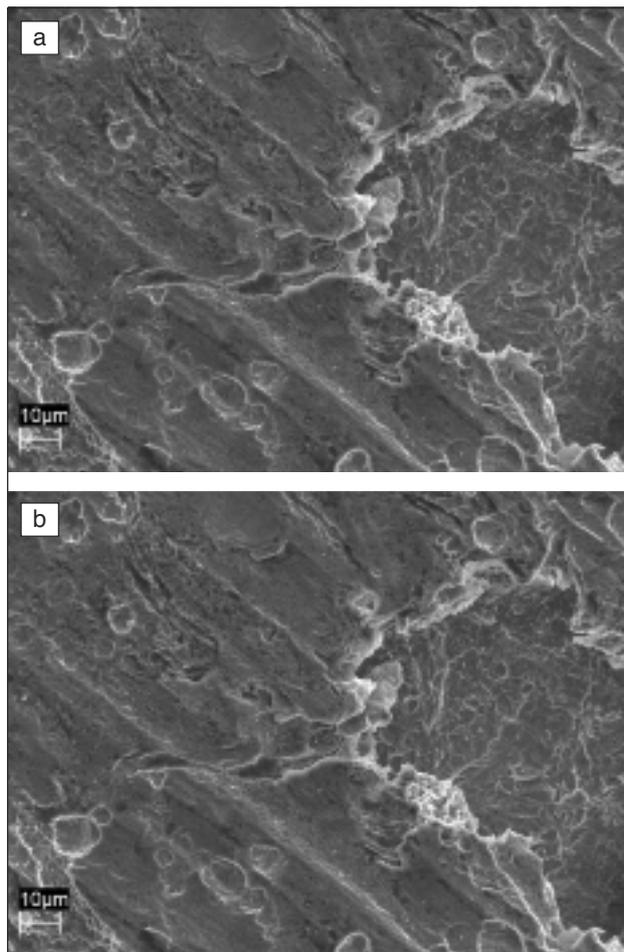


FIG. 5 *Embrioni di cricca osservabili sui provini con superficie tal quale (a) e pre-corrosa (b) al termine delle prove di flessione lenta.*

Crack embryos after slow bending tests: (a) specimen without pre-corrosion (b) specimen with pre-corrosion.

degli attacchi localizzati nell'innesco degli embrioni delle cricche di NN-SCC. Infatti già Parkins aveva affermato che il meccanismo della NN-SCC è l'infragilimento da idrogeno. Questo è stato confermato anche da studi successivi [7, 8]. Tuttavia in soluzione NS4 a pH 7 ed al potenziale di corrosione dell'acciaio la quantità di idrogeno che può prodursi a seguito della corrosione libera dell'acciaio è molto piccola. L'intervento della protezione catodica nella NN-SCC è da escludersi poiché nel caso in cui l'acciaio risultasse protetto catodicamente, a causa dell'alcalinizzazione locale prodotta dalla reazione catodica, il pH aumenterebbe fino a superare l'intervallo di stabilità della specie tampone $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, portando nelle condizioni tipiche della corrosione sotto sforzo da carbonati bicarbonati. Inoltre i fenomeni di NN-SCC vengono completamente annullati polarizzando i provini anche di soli 50 mV [7]. All'interno degli attacchi localizzati invece la concentrazione di H^+ aumenta per l'idrolisi degli ioni Fe^{2+} prodotti dalla reazione di corrosione, così che possa avvenire la formazione di idrogeno atomico in modo significativo e, di conseguenza, si possano formare delle cricche di NN-SCC.

All'interno degli attacchi localizzati si hanno quindi delle condizioni favorevoli per la possibile nucleazione delle cricche di NN-SCC. Tuttavia è ancora necessaria la presenza della sollecitazione in campo plastico, come si verifica nelle prove di flessione lenta monotona.

Nelle prove di Ripple Loading il provino raggiunge un valore di deformazione plastica molto inferiore rispetto a quello delle prove SSR (circa 7-8 %) o delle prove di piega lenta (superiore al 20%, secondo l'analisi con gli elementi finiti). Tuttavia condizioni di continua e lenta deformazione all'interno dell'ambiente promotore potrebbero favorire, specie se protratte per un tempo sufficientemente lungo, la nucleazione di cricche di NN-SCC.

Durante la prova a carico ciclico RL non si è osservata alcuna significativa variazione della curva carico-tempo e carico-spostamento della traversa. L'esame al microscopio elettronico a scansione della superficie del provino precorroso per via elettrochimica ha messo in luce la presenza di un solo innesco di cricca, di modeste dimensioni, anche in questo caso individuato in corrispondenza di attacco localizzato (Figura 6).

La presenza delle cricche sembra legata a una lenta e continua deformazione di tipo plastico, non essendo mai stata riscontrata con sollecitazione statica [9,10]. La variazione ciclica del carico, analoga alla fluttuazione della pressione all'interno della condotta, può perciò favorire il fenomeno.

La nucleazione di cricche di NN-SCC sembra connessa all'entità della deformazione in campo plastico [11]. Questo giustifica una presenza di embrioni di cricca notevolmente inferiore nel caso dei provini di RL nei confronti di quelli di SSR e di piega lenta, in cui la deformazione plastica supera il 20%.

La Figura 7 riporta i risultati delle prove preliminari di flessione in tre punti su provini di meccanica della frattura intagliati e precriccati per fatica (SEN3), eseguite in ambiente promotore di NN-SCC. È possibile osservare un aumento della velocità di propagazione della cricca in ambiente NN-SCC rispetto a quanto osservato in aria, a partire da un ΔK pari a circa $16-17 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Questo aumento di velocità di propagazione si verifica in un intorno dei $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, per valori superiori l'effetto puramente meccanico della fatica risulta dominante rispetto al meccanismo di infragilimento da idrogeno alla base della NN-SCC e l'andamento della curva di corrosione-fatica è riconducibile a quello della fatica pura. L'effetto è evidente analizzando i dati in base al modello di Wei e Landes (Figura 8): il contributo della corrosione alla velocità di propagazione per C-F cresce a partire da un ΔK di soglia per portarsi ad un valore stazionario in un ampio intervallo di ΔK e poi nuovamente decrescere.

Interpretando i dati di C-F in termini di corrosione sotto sforzo, assumendo che la propagazione della cricca sia provocata dal tratto crescente della sollecitazione sinusoidale, ovvero quello

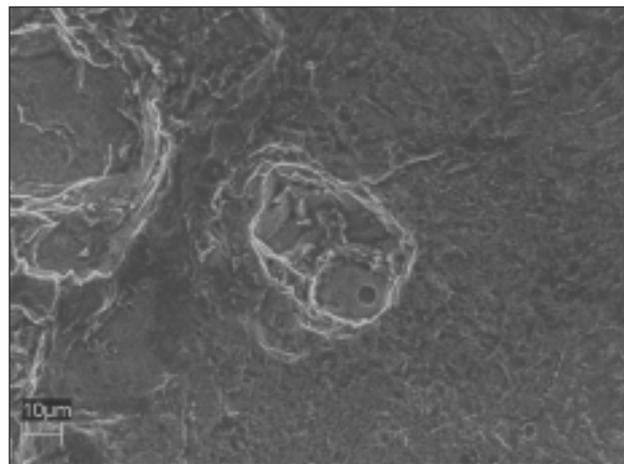


FIG. 6 *Aspetto degli attacchi localizzati presenti sui provini RL con possibile embrione di cricca.*

Localized attacks on the surface of specimen after RL test with suspect crack embryo.

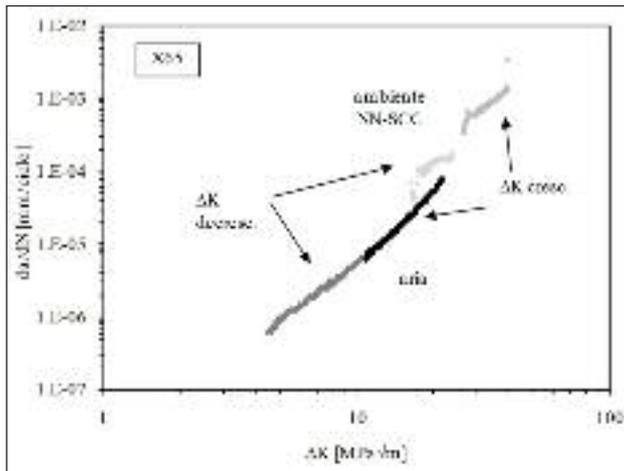


Fig. 7 *da/dN vs ΔK delle prove di fatica e C-F in ambiente NN-SCC su provini SENB3 di acciaio X65 (R=0,6; frequenza in aria 18 Hz, in ambiente NN-SCC 0,2 Hz).
Fatigue crack growth curves on X65 steel in NN-SCC solution and air (R=0.6; frequency of air tests 18 Hz; frequency of tests in NN-SCC solution 0.2 Hz).*

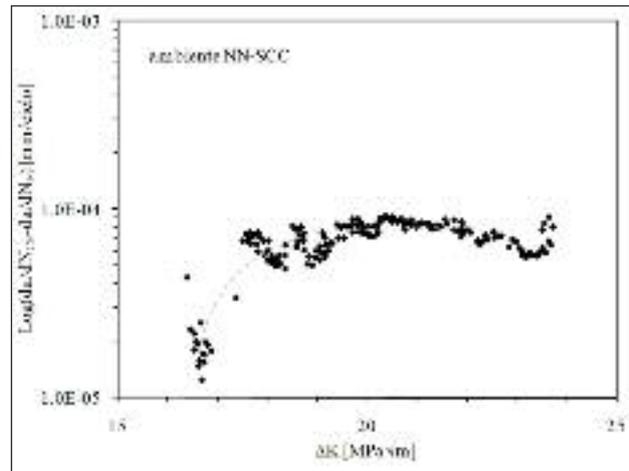


Fig. 8 *Contributo della corrosione alla velocità di propagazione della cricca per corrosione-fatica dell'acciaio X65 in ambiente NN-SCC.
Corrosion contribution to corrosion-fatigue crack growth rate on X65 steel in NN-SCC solution.*

per cui si ha stato di trazione all'apice, è inoltre possibile stimare la velocità di propagazione della cricca per NN-SCC dai dati delle prove di C-F. Infatti è valida la relazione:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{NN-SCC}} = \left(\frac{da}{dN}\right)_C \cdot 2 \cdot f \quad \text{Eq. 2}$$

Quindi la velocità di propagazione della cricca per l'acciaio X65 in ambiente NN-SCC è stimabile in circa $3,2 \cdot 10^{-5}$ mm/s.

Nella condizioni operative delle prove di C-F si osserva una propagazione significativa della cricca. Tuttavia rispetto alle prove di RL occorre evidenziare che in queste condizioni il rapporto tra carico massimo e carico minimo è più basso. Inoltre questo effetto è sicuramente esaltato dalla concentrazione dello sforzo all'apice della cricca di fatica, molto maggiore rispetto alle condizioni presenti al fondo del pit, per le quali si è ipotizzato un minor effetto di intaglio. Infine, a differenza delle prove di RL, nelle prove di C-F si creano condizioni per cui si ha ad ogni ciclo una elevata deformazione plastica in un intorno dell'apice della cricca.

Sembra quindi che per l'innesco delle cricche di NN-SCC sia fondamentale la presenza degli attacchi localizzati e l'entità della deformazione in campo plastico, mentre per la loro trasformazione da embrioni di cricca in cricche vere e proprie in grado di propagare siano importanti l'ampiezza della variazione di carico e la velocità di deformazione in campo plastico. Queste considerazioni, ancora preliminari, verranno confermate attraverso l'esecuzione di ulteriori prove di corrosione-fatica impiegando rapporti di asimmetria R maggiori, da 0,7 a 0,9.

CONCLUSIONI

Sono state valutate le condizioni di innesco dei fenomeni di NN-SCC di un acciaio per tubazioni interrate di grado X65. Sono stati analizzati gli effetti dello stato superficiale, della deformazione plastica e della velocità di deformazione, con sollecitazione monotona e ciclica. L'adozione della precorrosione ha consentito di ottenere più facilmente condizioni superficiali simili a quelle riscontrate in esercizio dopo anni di esposizione, con formazione di embrioni di cricca di NN-SCC. È stato così evidenziato l'effetto degli attacchi localizzati. L'utilizzo di prove di piega lenta su provini trasversali in pieno spessore ha permesso di ottenere condizioni di deformazione plastica di trazione sulle fibre più tese

notevolmente superiori rispetto a quelle ottenibili con prove di SSR, mettendo in luce il ruolo fondamentale della deformazione plastica stessa nell'innesco dei fenomeni di NN-SCC. La nucleazione e la propagazione delle cricche sono risultate legate alla presenza di una condizione di lenta e continua deformazione dell'acciaio in campo plastico. I fenomeni sono risultati meno accentuati per il materiale poco plasticizzato, in condizioni di sollecitazione simili a quelle di esercizio, con fluttuazione della pressione del gas all'interno delle condotte.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Integrity Management Program Delivery Order DTRS56-02-D-70036. Stress Corrosion Cracking Study, M. Baker Jr. Inc., January 2005
- [2] M.Cabrini, S.Lorenzi, P.Marcassoli, T.Pastore, "NN-SCC di un acciaio per tubazioni interrate", Atti del 9° Convegno Nazionale AIMAT, Piano di Sorrento, Edizioni Ziino, 29 Giugno - 2 Luglio 2008, ISBN 978-88-900948-6-6
- [3] R.P.Wei, J.D.Landes, "Correlation between sustained-load and fatigue crack growth in high strength steel", Materials Research and Standards 9 (7) (1969) p. 25
- [4] R.N.Parkins, "Environmental sensitive cracking Low-pH SCC of high pressure pipelines", Battelle NG18 Report 191, August 1990
- [5] M.Cabrini, G.D'Urso, T.Pastore, "Prove di flessione lenta per lo studio dell'infragilimento da idrogeno in protezione catodica", Proceedings of "NACE Corrosion Italia 2003", Taormina - Giardini di Naxos, 30-31 Ottobre 2003, pp. 105-117
- [6] M.Cabrini, G.D'Urso, T.Pastore, "Evaluation of the resistance to hydrogen embrittlement by slow bending test", EICM04, Banff (Canada) Settembre 2003
- [7] E.Sinigaglia, M.Cabrini, "Electrochemical and stress corrosion cracking behaviour of micro-alloyed steels in CO₂/HCO environment", Proceedings of "NACE CORROSION/97", National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1997, Paper 202
- [8] M. Eiboujdaini, Y.-Z. Wang, R.W. Revie, R.N. Parkins, M.T. Shehata, Stress Corrosion Crack Initiation Processes: Pitting and Micro-crack Coalescence, Corrosion/2000, paper n.379
- [9] J.A.Beavers, B.A.Harle, in International Pipeline, Conference (ASME, 1996) Vol. 1 p. 555
- [10] T. Omura, H. Amaya, H. Asahi, M. Sawamura, M. Kimura, N. Ishikawa, "Near Neutral SCC properties of grade X80 linepipe", Corrosion/2009, paper 9092
- [11] G. Van Boven, W. Cheng, R. Rogge, "The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. PartI: Pitting and cracking occurrence", Acta Materialia 55 (2007) 29-42

Abstract

NN-SCC assessment of steels for buried pipelines by means of 3 point bending tests

KEYWORDS:

steel, corrosion, fatigue, fracture, fracture mechanics, plastic strain, tests

Near Neutral Stress Corrosion Cracking (NN-SCC) is a particular form of stress corrosion cracking that takes place on coated buried pipelines. It occurs under particular circumstances, in presence of slow plastic straining, in areas of disbondment in which the coating remains intact but a crevice is formed between it and metallic surface. Disbonded coating prevents the CP current from reaching deep inside the crevice and allows the accumulation on steel of a dilute bicarbonate solution with CO₂ content from ground moisture, having pH 6-7. Thus, critical conditions are achieved [1].

NN-SCC phenomena are usually reproduced in laboratory experimental study by SSR tensile tests on cylindrical specimens. Cracking is found after the onset of necking, at high plastic strain, i.e. under conditions that are not representative of real loading. Another limitation is related with the corroding surface, as NN-SCC only initiates after several years of service, from localized attacks.

In order to reproduce the nucleation sites that promote NN-SCC on real structures an electrochemical technique for pre-corrosion of has been improved [2].

This work deals with the initiation and growth of crack for NN-SCC. Initiation conditions were investigated by means of 3 point slow bending tests on full thickness specimens and, for comparison purpose, slow strain rate tests on cylindrical specimens. The NN-SCC propagation was investigated through low frequency corrosion-fatigue tests on single notch three point bend beam specimens.

Tests were carried out on a API 5L X65 controlled rolled ferritic-pearlitic steel for pipelines (Table 1) in NS4 solution (0.483 g/L NaHCO₃, 0.122 g/L KCl, 0.18 g/L CaCl₂ and 0.1 g/L MgSO₄). This solution was proposed by Parkins [4] and represents the average composition of the water found on Canadian pipelines, where NN-SCC phenomena were observed. NS4 solution show 8.3 pH that reduces to 7.1 saturation with CO₂/N₂ gas mixture at 0.05 atm CO₂ partial pressure.

The electrochemical pre-corrosion procedure involves 10 cycles of cyclic voltammetry from -1.8 to +1.8 V vs SCE (scan rate 20 mV/s) in NS4 solution modified by increasing the CO₂ and bicarbonate content (1 atm and 12.4 g/L, respectively) to obtain neutral pH.

Both solutions were degassed with nitrogen for at least 24 hours, then were saturated with CO₂/N₂ gas mixture for at least 2 hours, until a stable desired pH value was achieved.

Slow strain rate tests were carried out, according to ISO 7539-7, using cylindrical specimens with 3 mm diameter gauge length, at 10⁻⁶ s⁻¹ constant strain rate. Loading curves were drawn. After the tests, reduction of area was measured on specimens and fracture surfaces were examined.

Three-point slow bending tests (SB) were performed with the device shown in Figure 1, under displacement control on full thickness specimens, obtained in transversal direction. The strain field during the bending test has been studied by computer simulation with the software DEFORM-2D[®], developed

for the 2D finite element modeling of manufacturing processes. Plane strain was considered [5]. An elastoplastic behavior of the material has been considered, defined by tensile tests. Details of the numerical simulations are reported elsewhere [5,6]. Through computer simulations it was possible to obtain total strain and strain rate of the most strained fibers during bending. A displacement rate of 0.02 mm/min, corresponding to a strain rate about 10⁻⁶ s⁻¹ for the most strained fibers, was adopted.

Besides monotonic bending tests, Ripple Loading (RL) test were performed. They were carried out similarly to SB tests, but bending was stopped after plastic strains was reached at 105% of yield point in the loading curve (maximum load; P_{max}), after the initial linear elastic strain. Afterwards, loading cycles with 0.9 minimum to maximum load ratio (R=P_{min}/P_{max}) were applied at frequency of 10⁻² Hz, for about 14 days.

After testing, the specimens were observed for detecting nucleation of stress corrosion cracks.

Fatigue and corrosion-fatigue tests were carried out on Single-Edged-Notched-Three Points Bending (SENB3) specimens at 0.6 R, with sinusoidal cyclic loading. ΔK decreasing tests and constant P test were carried out. The frequency was 18 Hz in air and 0.2 Hz in NN-SCC solution at free corrosion potential. In order to evaluate the contribution of NN-SCC to corrosion fatigue crack growth rate, the Wei and Landes superposition model was considered [3]. It assumes corrosion-fatigue crack growth rate (da/dN)_{CF} is sum of the fatigue contribution (da/dN)_F, obtained by Paris law, and stress corrosion contribution (da/dN)_C. Thus, the corrosion contribution can be evaluated by

$$\text{Eq. 1}$$

The results show loading curves of SSR tests in NN-SCC solution very similar to those obtained in air (Figure 2) but slightly lower reduction of area was observed due to small brittle crack propagations in necking region (Figure 3). In all cases, high reduction of area was approached.

The SB test allows studying the material behavior at high uniform plastic deformations. Figure 4 shows the SB curves in air and in NN-SCC solution. There was no change in the curves due crack initiation and propagation. However, SEM analysis showed several small cracks on pre-corroded specimens whereas the specimens that have not undergone any pre-corrosion show only rare points of initiation (Figure 5).

All cracks were perpendicularly to tensile loading, and occurred on external fibers, from localized attacks, showing a morphology similar to that observed in field, after very long time of exposure. Thus, the data confirm the ability of the technique of pre-corrosion to promote suitable surfaces for laboratory studies on NN-SCC.

Owing to the cracking start from shallow pits, with very small depth, a mayor effect of local variations of solution composition connected with occluded cell can be assumed. Inside pit, hydrogen ion concentration significantly increa-

ses by the hydrolysis of Fe^{2+} ions. Consequently, the formation of atomic hydrogen significantly increases too and NN-SCC may occur. On the contrary, the amount of hydrogen is too small for embrittlement at free corrosion potential, outside occluded cell. The hydrogen embrittlement mechanism in NN-SCC was individuated by Parkins, and confirmed by other works [7,8].

However, the mechanism requires continuous plastic deformations. In SSR tests and SB tests, plastic deformation exceeding 20% were reached, but cracking were observed at much lower values in RL tests. Although no significant changes in the loading curves were found, SEM examinations of the pre-corroded specimens after RL tests showed initiation of a single small crack, within a localized attack (Fig. 6).

It has been established that crack initiation is related with slow and continuous plastic straining, never being observed under static stress [9,10]. Thus, the cyclical variation of the load during the RL tests represents a promoting factor of occurrence of the phenomenon.

In the pipeline, pressure variations may promote both initiation and propagation of micro-cracks, producing local stress concentration and plastic straining at crack tip.

The significantly lower number of crack embryos on RL specimens with respect to SSR and SB specimens seems to indicate that nucleation of NN-SCC cracks is related to plastic strain, going up with it [11].

Figure 7 shows the results of corrosion fatigue crack growth rate tests in NN-SCC solutions compared to fatigue behavior in air. These tests were adopted in order to evaluate crack growth assisted by environment under continuous straining at the crack tip.

The propagation curves show typical behavior of stress corro-

sion fatigue. Crack growth rate increases with respect to fatigue in air at stress intensity factor variation (ΔK) between 16-17 $MPa\sqrt{m}$ and 24 $MPa\sqrt{m}$, as maximum stress intensity factor exceeds 40 $MPa\sqrt{m}$.

For K above 25 $MPa\sqrt{m}$ curves obtained in air and in NN-SCC solution (at low frequency) approach together, because mechanical effect becomes prevalent on corrosion contribution. The effect is evident by analyzing the data according to the Wei and Landes model (Figure 8): the contribution of corrosion to CF crack growth rate increases from ΔK threshold, reaching a plateau typical for stress corrosion phenomena. At high ΔK values, the increase of mechanical contribution hides the corrosion contribution.

NN-SCC crack growth rate can be evaluated by

Eq. 2

by assuming that crack propagation for corrosion can only occur during increasing phase of loading cycle, with tensile stress at crack tip. Plateau crack growth rate for stress corrosion cracking can be estimated at $3.2 \cdot 10^{-3}$ mm/s.

Significant crack propagation occurs due to synergic action of corrosion and fatigue, differently from RL tests. It should be emphasized that the ratio between maximum load and minimum load for CF tests is lower than RL tests. Moreover, stress concentration at crack tip is much higher with respect to the pit bottom. Finally, in the CF tests very high plastic straining occurs at crack tip at every cycles.

On the base of these results it can be point out that crack initiation seems to be mainly affected by the presence of localized attacks and the amount of plastic deformation achieved during continuous straining, while load variation amplitude and plastic strain rate are more important for the propagation from crack embryos.