

Mgr inż. Łukasz Kukołowicz

Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment

słowa kluczowe: korozja naprężeniowa, pękanie wodorowe, degradacja w CO₂- H₂S, korozja w CO₂-H₂S, drut zimnowalcowany, rury elastyczne

W konstrukcji rur elastycznych zgodnych ze standardem API 17J używany jest zimnowalcowany drut o wysokiej wytrzymałości produkowany ze stali o zawartości 0,65 – 0,70 % C o strukturze perlityczno-ferrytycznej. Drut poddawany jest przyspieszonym testom korozyjnym mającym potwierdzić jego odporność na degradację w środowisku zawierającym CO₂ ze śladowymi ilościami H₂S. Skład gazu podczas testu jest zgodny z przewidywanym dla danego projektu. Kilkanaście procent serii produkcyjnych drutu nie przechodzi testów, co powoduje straty rzędu kilku milionów dolarów rocznie.

Analiza zniszczeń drutów ujawniła cechy związane z pęknięciami i pozwoliła na postawienie hipotezy badawczej, że odporność na degradację jest funkcją składu chemicznego. Analiza statystyczna została oparta na 500 seriach drutów, na których wykonano łącznie 1164 testów korozyjnych. Założenia, które pozwoliły na redukcję wymiarowości modelu, okazały się prawidłowe tylko dla drutów produkowanych ze stali z odlewania ciągłego.

Odporność na degradację szacowano jako znormalizowane prawdopodobieństwo pęknięcia. Wykazano, że na każdy mechanizm degradacji wpływa skomplikowana interakcja co najmniej pięciu pierwiastków C, Mn, Si, S i P. Zaproponowano modele trzech mechanizmów degradacji. Pękanie wodorowe inicjuje na wtrąceniach niemetalicznych na granicach ferrytu. Czynniki kontrolujące ten mechanizm to między innymi rozmiar wtrąceń, umocnienie roztworowe ferrytu, akumulacja defektów mikrostruktury podczas odkształcenia i uczulenie granic ziaren przez P. Korozja naprężeniowa inicjuje w miejscach lokalizacji korozji pod produktami korozji. Czynniki kontrolującymi inicjację i propagację są podpowierzchniowa akumulacja defektów mikrostruktury podczas odkształcenia głównie w ziarnach ferrytu, morfologia ferrytu i segregacja P do granic ziaren. Korozja naprężeniowa spoin inicjuje od wżerów związanych ze wtrąceniami siarczków wyniesionymi na powierzchnię drutu w procesie zgrzewania doczołowego. Dystrybucja wtrąceń kontroluje występowanie tego mechanizmu zniszczenia. Wtrącenia niemetaliczne stanowią pułapkę dla wodoru. Wykazano, że duża gęstość wtrąceń zmniejsza występowanie korozji naprężeniowej drutu rodzimego i spoin.

Wykazano, że zmiany składu chemicznego mogą ograniczyć występowanie wszystkich trzech mechanizmów zniszczenia co najmniej o rząd wielkości bez zmiany ceny drutu.

M.Sc. Łukasz Kukołowicz

Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment.

keywords: sulphide stress cracking, hydrogen induced cracking, CO₂-H₂S degradation, CO₂-H₂S corrosion, cold rolled wire, unbonded flexible pipe

A 0.65-0.070 % C pearlitic-ferritic cold rolled high strength wire is used in construction of API 17J unbonded flexible pipes. The wire is subject to an accelerated corrosion testing to prove fit for purpose resistance to degradation by CO₂ and H₂S. A high percentage of material batches failing in testing results in an estimated cost to Baker Hughes company of few \$ million a year.

Metallographic analysis allowed for a formulation of a research hypothesis that the microstructural features associated with failure can be controlled by the wire chemical composition. The statistical analysis of 500 unique steel batches tested in 1164 tests analysed the test outcome as a function of chemical composition. The assumptions made to reduce the dimensionality of the problem were found valid only for steel manufactured in a continuous casting process.

The wire performance was evaluated as normalized failure probability. It was found that each failure mechanism involves complex interaction of at least five elements C, Mn, Si, S, P. Models of three failure mechanisms were proposed. The hydrogen induced cracking is initiated from inclusions located at ferrite grain boundaries. It is controlled among others by inclusions size, ferrite solution strengthening, microstructural damage accumulation during cold rolling and grain boundary embrittlement by P. The sulphide stress cracking of parent wire initiates at the bottom of pits. The factors controlling the initiation and propagation are among others: damage accumulation within ferrite grains subsurface, ferrite morphology and segregation of P to grain boundaries. The weld sulphide stress cracking is controlled by formation of pits at sulphide type inclusions extruded to the steel surface during upset welding. The controlling factor is the distribution of inclusions within the wire. Non-metallic inclusions constitute a capable hydrogen trap, and their high density decreases the occurrence of sulphide stress cracking of both parent and welded wire.

It was found that fine tuning of chemical composition can mitigate all three failure mechanisms simultaneously. Failure rate in fit for purpose testing can be at least order of magnitude lower at no additional cost.