RESISTENZA ALLA CORROSIONE AD ALLA TENSOCORROSIONE DI ACCIAI BASSOLEGATI ED ACCIAI RESISTENTI ALLA CORROSIONE (CRAS) IN CONDIZIONI RAPPRESENTATIVE LA STIMOLAZIONE ACIDA

Eugenio Lo Piccolo, Lucrezia Scoppio, Tiziana Cheldi, Keiichi Nakamura, Masakatsu Ueda

Nell'operazione di stimolazione acida negli impianti di estrazione di idrocarburi, sono necessari materiali altamente resistenti alla corrosione. In questo lavoro viene valutata la resistenza alla corrosione di acciai bassolegati, di acciai inossidabili martensitici e duplex, di leghe base Nichel, in alcune condizioni rappresentative la fase di ritorno degli acidi usati per la stimolazione dei pozzi, quali ad es in soluzioni di 28% HCl e 12% HCl + 3% HF in presenza di H2S e CO2 ad elevate temperature. Tutti i materiali testati per pH superiori a 4.0, hanno mostrato scarsa suscettibilità alla corrosione localizzata e alla tensocorrosione. L'acciaio superduplex e le leghe base nichel hanno mostrato un'elevata resistenza anche a pH inferiori a 3.5, mentre l'acciaio bassolegato T95e gli acciai martensitici hanno presentato tendenza alla corrosione generale e localizzata.

PAROLE CHIAVE: acc.inox, acciaio, corrosione, tensocorrosione, corrosione localizzata, stimolazione acida, microscopia ottica, inibitori di corrosione

INTRODUZIONE

Esperienze di campo indicano che gli acciai resistenti alla corrosione, Corrosion Resistant Alloys (CRAs) quali gli acciai inossidabili martensitici e duplex e le leghe base nichel costituiscono una soluzione attraente per l'impiego come OCTG (Oil Country Tubular Goods) nelle condizioni di pozzo più severe [1]. La stimolazione acida nei pozzi è frequentemente impiegata per aumentare la produzione di olio e gas; si possono individuare due fasi distinte:

Fase 1: Esposizione in un "acido attivo"

Il tempo di esposizione puo' variare fra 6 e 24 ore. Le soluzioni impiegate sono generalmente acidi organici, quali ad es. l'acido acetico e formico (15 - 28%), il cloridrico (HCl) o miscele di HCl-HF, L'utilizzo di un efficace inibitore di corrosione [2] in questa operazione è indispensabile per prevenire la corrosione generale e localizzata.

Eugenio Lo Piccolo
Centro Sviluppo Materiali, Roma
Lucrezia Scoppio
Pipeteam srl, Milano
Tiziana Cheldi
ENI E&P Division, Milano
Keiichi Nakamura, Masakatsu Ueda
Sumitomo Metal Industries, Ltd., Wakayama - Giappone

Fase 2: Esposizione in un " acido spento"

La fase di ritorno dell'acido spento puo' durare fino a 7 giorni, e può causare fenomeni di corrosione localizzata in numerose CRAs [3]. Soluzioni di HCl, o acido acetico e formico reagiscono con i minerali a base di $CaCO_3$, mentre soluzioni di HCl-HF reagiscono con minerali a base SiO_2. Nella fase 2 l'inibitore è generalmente esaurito. Numerosi studi sono stati rivolti ad investigare l'efficacia degli inibitori di corrosione nella condizioni di stimolazione acida della fase attiva [4,5]; mentre le condizioni della fase spenta, a causa della sua natura più complessa, raramente sono state oggette di studio. Kane [6] riporta che la resistenza a tensocorrosione delle CRAs può essere compromessa durante l'esposizione nella fase spenta di ritorno.

Questo lavoro presenta i risultati di una ricerca estensiva

Sigla		(% in peso)									Proprietà tensili		
		C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	N	Altro	YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)
T95	1	0.23	0.28	0.5	-	0.9	-	0.6	-		747	851	30
	2	0.28	0.18	0.6	-	0.58	-	0.32	-		687	811	26
13Cr	1	0.22	0.35	0.6	-	12.4	-	-	-		620	750	20
	2	0.18	0.22	0.93		12.5	-	-	-		563	764	30
S13Cr	1	0.02	0.22	0.4	-	12.1	5.9	1.9	-		745	840	21
	2	0.01	0.23	0.42	-	12.2	5.9	2.0	-	Ti:0.1	661	813	29
D1		0.03	1.0	2.0		21.0	4.5	2.5	0.08		879	938	17
D2		0.02	0.37	0.67	0.54	25.1	6.4	3.05	0.22		875	1014	18
SD	1	0.03	0.3	0.5		24.9	6.73	3.1	0.29	W:2.1	949	998	22
	2	0.02	0.42	0.46	0.53	25.35	7.06	3.14	0.28	W:2.2	800	1068	27
SA	1	0.02	0.31	0.59	0.77	25.8	31.5	3.19			986	1048	18
	2	0.02	0.27	0.60	0.77	24.8	31.4	3.16	0.08		765	894	19

▲ *Tab. 1*

Composizioni chimiche e proprietà tensili dei prodotti tubulari.

Chemical composition and tensile properties of the tubolar materials.

di laboratorio volta a valutare la resistenza a corrosione generale, localizzata e tensocorrosione dei più comuni materiali per OCTG in acidi spenti, quali HCl e HCl + HF in presenza di H_2S e CO_2.

SPERIMENTAZIONE

Materiali e Condizioni di prova

Le composizioni chimiche e le proprietà tensili dei materiali tubolari utilizzati in questo lavoro sono riportate in Tab. 1.

Per le prove di esposizione in autoclave sono state utilizzate una soluzione spenta di 28%HCl e una soluzione di 12%HCl + 3%HF, in presenza di H_2S e CO_2. Le prove sono state eseguite in 2 laboratori, Lab. 1 e Lab. 2. La matrice delle condizioni, delle temperature e pressione parziale del gas sono riportate in Tab. 2.

Le soluzioni di prova sono state preventivamente deareate mediante gorgogliamento di azoto puro per almeno 24 ore prima del test.

Per valutare la resistenza a corrosione generale e localizzata sono stati utilizzati provini piani, mentre per la valutazione della resistenza a tensocorrosione U-bend e provini a flessione a 4 punti caricati al 100%AYS. Tutti i campioni sono stati esposti in autoclave in duplicato.

I campioni, al termine dell'esposizione, sono stati puliti in acqua distillata e successivamente immersi in bagno ad ultrasuoni con acqua ed acetone per la determinazione della perdita in peso e la valutazione della presenza di attacchi da corrosione.

I criteri di accettazione, adottati in accordo con dati di letteratura [5,7], sono stati rispettivamente:

- corrosione generale max 0.5 mm/anno,
- suscettibilità alla corrosione localizzata secondo le clas-

Sigla	Temperatura (°C)	Pressione parziale H2S (bar)	Pressione parziale CO2 (bar)	Pressione parziale N2 (bar)	Pressione Totale (bar)
T95-1	100,120,140	0.07	13.8	16.1	30
T95-2	50,140	1	13.8	15.2	30
13Cr-1	100,120,140	0.1	13.8	16.1	30
13Cr-2	50,140	0.01	13.8	16.2	30
S13Cr-1	100,120,140	0.1	13.8	16.1	30
S13Cr-2	50,140	0.03	13.8	16.2	30
D1	100,140	0.02	13.8	16.2	30
D2	80,140	0.1	13.8	16.1	30

▲ *Tab. 2*

Temperatura e pressione dei gas di prova utilizzati nelle prove in autoclave nei Lab. 1 e 2.

Temperature and pressure of the test gases utilised in the autoclave testing in the Lab 1 and 2.

Sigla	H2S (bar)	Temp. (°C)	pH Finale	U bend	Proprietà tensili	
				SCC	Pitting	Corrosione (mm/anno)
T95-1	0.07	100	4.34	No	-	0.40
T95-1	0.07	120	4.43	No	1	0.23
T95-1	0.07	140	4.30	No	1	0.26
13Cr-1	0.1	100	4.40	No	2	0.10
13Cr-1	0.1	120	4.51	No	1	0.07
13Cr-1	0.1	140	4.45	No	1	0.28
S13Cr-1	0.1	100	4.40	No	2	0.03
S13Cr-1	0.1	120	4.51	No	0	0.06
S13Cr-1	0.1	140	4.45	No	1	0.28
D1	0.02	100	4.47	No	0	0.005
D1	0.02	140	4.33	No	0	0.002
SD-1	0.2	100	4.16	No	0	<0.001
SD-1	0.2	140	4.50	No	0	0.002
SA-1	10	120	4.73	No	0	<0.001
SA-1	10	140	4.83	No	0	<0.001

Tab. 3

Risultati delle prove di esposizione in autoclave in soluzioni di acido spento 28% HCl (Lab. 1).

Test results of autoclave exposures in the spent 28%HCl acid solution (Lab. 1).

si definite in Tab. 4; la classe di appartenenza 2 è stata fissata come condizione limite per la corrosione da pitting,

- assenza di cricche da tensocorrosione visibili ad un ingrandimento pari a 50X.

RISULTATI

Soluzioni Acide Spente di 28% HCl

I risultati ottenuti nell'esposizione in soluzione acida spenta 28% HCl, sono raccolti nelle Tab. 3 e 5. In Fig. 1 sono mostrate la velocità di corrosione, la presenza di corrosione localizzata e tensocorrosione negli acciai T95, 13Cr e S13Cr.

L'acciaio T95 steel mostra una velocità di corrosione generale pari a 0.2- 0.4 mm/anno e assenza di cricche da tensocorrosione.

L'acciaio 13Cr ha un comportamento accettabile a 100, 120 e 140oC in 0.1 bar H2S a pH 4.5, ma non è immune da corrosione (2.3 mm/anno) e pitting a 50 e 140°C quando il pH è 3.5 .

L'acciaio S13Cr mostra anch'esso buone performances a 100, 120 e 140oC con un pH 4.5 in 0.1 bar H2S, ma è suscettibile a tensocorrosione intergranulare a 50 e 140oC quando il pH è 3.5, come illustrato in Fig. 2a.

Ranking	Numerosità pits	Diametro pits (mm)	Profondità Pits (mm)
0	0	0	0
1	<25	0.005	0.005
2	>25	0.005	0.005
3	0 - ∞	da 0.005 a 0.2	da 0.005 a 0.1
4	0 - ∞	da 0.2 a3.2	da 0.1 a 3.0

Tab. 4

Classificazione del pitting in funzione della presenza, profondità e diametro dei pits.

Pitting ranking determined by the presence, the depth and the diameter of the pits.

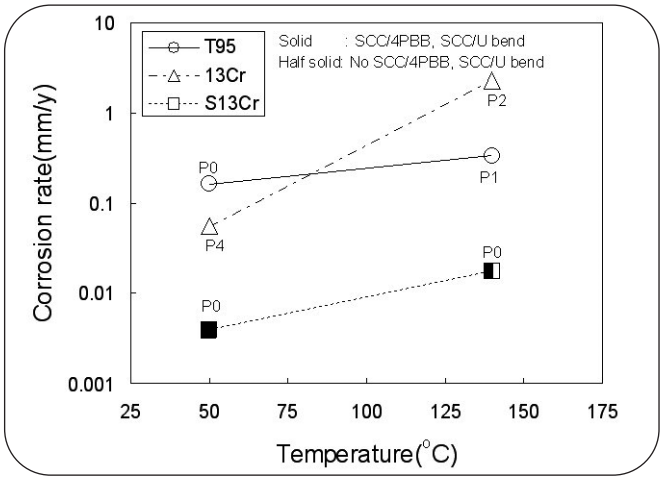


Fig. 1

Valutazione della velocità di corrosione, pitting e resistenza a tensocorrosione degli acciai T95, 13Cr e S13Cr in acido spento 28%HCl (Ex. P0 è ranking 0 della tab.4).

Evaluation of corrosion rate, pitting resistance and SSC of T95, 13Cr and S13Cr steels in spent 28%HCl solution (i.e. P0 is the ranking 0 of the tab.4).

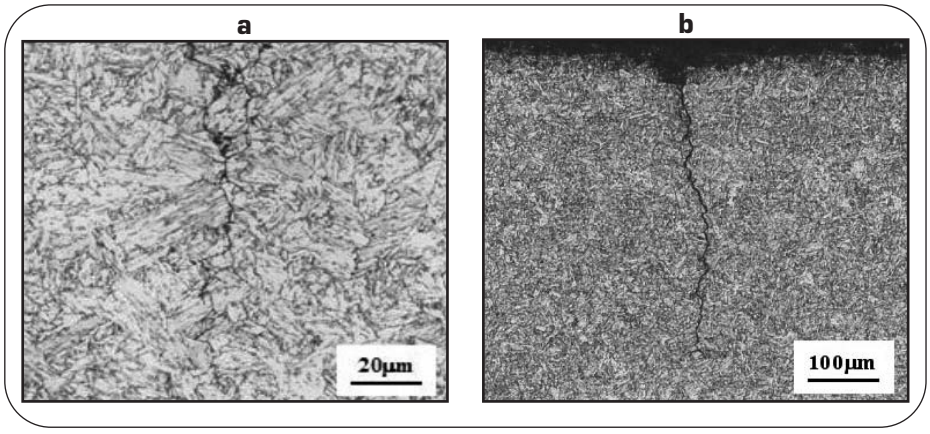


Fig. 2

2a. sezione trasversale di un U bend in acciaio S13Cr, (50oC, 28%HCl, 0.03 bar H2S). 2b. sezione trasversale di un U bend di S13Cr (140oC, 12%HCl+3%HF, 0.03 bar H2S).

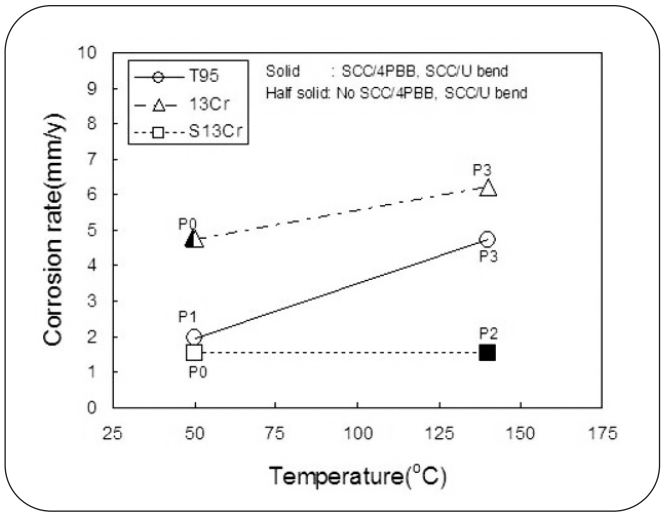
2a. Cross section of a S13Cr U bend specimen (50oC, 28%HCl, 0.03 bar H2S). 2b. Cross section of a S13Cr U bend specimen (140oC, 12%HCl+3%HF, 0.03 bar H2S).

Sigla	H_2S (bar)	Temp. (°C)	4 PBB		U bend		Campioni piatti		
			pH Fin.	SCC	pH Fin.	SCC	pH Fin.	Pitting	Corrosione (mm/anno)
T95-2	1	50	3.52	No/No	3.29	No/No	3.46	0	0.162
T95-2	1	140	3.44	No/No	3.45	No/No	3.40	1	0.340
13Cr-2	0.01	50	3.34	No/No	3.64	No/No	3.43	4	0.055
13Cr-2	0.01	140	3.54	No/No	3.54	No/No	3.16	2	2.315
S13Cr-2	0.03	50	3.46	Yes/Yes	3.50	Yes/Yes	3.28	0	0.004
S13Cr-2	0.03	140	3.43	No/No	3.45	Yes/Yes	3.39	0	0.018
D2	0.1	80	3.47	No/No	3.5	No/No	3.41	0	0.008
D2	0.1	140	3.30	No/No	3.29	No/No	3.42	0	<0.001
SD-2	0.1	80	3.36	No/No	3.48	No/No	3.20	0	0.002
SD-2	0.1	140	3.54	No/No	3.58	No/No	3.52	0	0.004
SA-2	10	110	3.66	No/No	3.64	No/No	3.62	0	0.002
SA-2	10	140	3.84	No/No	3.78	No/No	3.73	0	<0.001

pH Iniziale: 4.87 - 5.0, SA1:pH 3.5.
Initial pH: 4.87 - 5.0, SA1:pH 3.5.

▲ *Tab. 5*

Risultati delle prove di esposizione in autoclave in soluzioni di acido spento 28% HCl (Lab. 2).
Test results of autoclave exposures in the spent 28%HCl acid solution (Lab. 2).



▲ *Fig. 3*

Velocità di corrosione, corrosione localizzata e resistenza a tensocorrosione degli acciai T95, 13Cr e S13Cr in acido spento 12%HCl+ 3%HF (Ex. P0 è ranking 0 della tab.4) .
Corrosion rate, pitting resistance and SSC of T95, 13Cr and S13Cr steels in spent 12%HCl+ 3%HF solution (i.e. P0 is the ranking 0 of the tab.4).

Gli acciai duplex e super duplex e la lega nichel sono immuni da fenomeni di corrosione in tutte le condizioni esaminate.

Soluzioni Acide Spente di 12%HCl + 3%HF

I risultati ottenuti in soluzioni acide spente di 12% HCl + 3% HF sono riportati in Tab. 6 e Fig. 3. L' acciaio T95 presenta elevata corrosione generale (>1.1 mm/anno) e suscettibilità alla corrosione localizzata a 140°C, sebbene sia immune da tensocorrosione.
L' acciaio martensitico presenta elevata corrosione generale in funzione dell' ambiente di prova (da 0.95 a 6.22 mm/anno), come mostrato in Tab. 6. Uno dei campioni U bend, nel test eseguito a 50°C e 0.01 bar H_2S, mostra delle cricche ramificate. I campioni 4 point bent beam, testati nelle medesime condizioni sono immuni da tensocorrosione.
L' acciaio S13Cr mostra buona resistenza alla corrosione localizzata, ma è suscettibile alla corrosione generale, (0.21-1.54 mm/anno). Alcune cricche con morfologia intergranulare si osservano nei campioni 4 point bent beam (Fig. 2b) testati a basso pH, (pH = 1.8). Anche gli U bend soffrono tensocorrosione in acido spento 12% HCl + 3% HF.
Gli acciai duplex e super duplex sono immuni da fenomeni di attacco localizzato; sebbene in un caso si osservi corrosione selettiva della fase ferritica (Tab. 6), a causa del pH finale, pH≈2.
La lega nichel non è suscettibile alla corrosione localizzata ed alla tensocorrosione, a 110, 120 e140°C, ma mostra valori di corrosione generale lievemente superiori a quanto osservato in soluzione spenta di 28% HCl.

DISCUSSIONE

Le soluzioni spente di 12% HCl + 3% HF sono risultate più aggressive rispetto a quelle di 28% HCl per la resistenza a corrosione generale; una possibile spiegazione è che gli ioni F- formano complessi di ferro molto stabili che impediscono la formazione di un film stabile superficiale [8].
La suscettibilità a tensocorrosione degli acciai 13Cr e super 13Cr è più elevata nel range delle basse temperatu-

Mark	H_2S (bar)	Temp. (°C)	4 PBB		U bend		Campioni piatti		
			pH Fin.	SCC	pH Fin.	SCC	pH Fin.	Pitting	Corrosione (mm/anno)
T95-1	0.07	120	4.23			No		-	1.10
T95-2	1	50	4.95	No/No	4.36	No/No	4.50	1	1.954
T95-2	1	140	2.09	No/No	3.13	No/No	3.40	3	4.712
13Cr-1	0.1	120	4.21	-	4.21	No	4.21	2	0.95
13Cr-2	0.01	50	4.88	No/No	4.70	Yes/No	4.85	0	4.767
13Cr-2	0.01	140	2.87	No/No	3.02	No/No	2.29	3	6.220
S13Cr-1	0.1	120	4.21	-	4.21	No	1	-	0.21
S13Cr-2	0.03	50	4.25	No/No	4.38	No/No	4.58	0	1.546
S13Cr-2	0.03	140	1.81	Yes/Yes	2.29	Yes/Yes	2.15	2	1.530
D1	0.02	120	4.10	-	4.10	No	4.10	0	0.05
D2	0.1	80	2.35	No/No	1.83	No/No	1.79	(*)	5.778(*)
D2	0.1	140	3.65	No/No	3.52	No/No	3.26	0	0.113
SD-1	0.2	120	4.12	-	4.12	No	4.12	0	0.02
SD-2	0.1	80	3.49	No/No	3.24	No/No	4.81	0	0.130
SD-2	0.1	140	4.64	No/No	4.25	No/No	3.48	0	0.188
SA-2	10	110	4.75	No/No	4.72	No/No	4.75	0	0.140
SA-2	10	140	4.24	No/No	3.98	No/No	3.61	0	0.393

Note: initial pH: 3.5.
Note: initial pH: 3.5.

▲ *Tab. 6*

Risultati prove di esposizione in autoclave in soluzioni di acido spento 12% HCl + 3%HF (Lab.1 e 2).
Test results of autoclave exposures in the spent 12% HCl + 3%HF acid solution (Lab.1 e 2).

re, probabilmente poiché il meccanismo coinvolto è correlato alla tensocorrosione solfidrica e non alla tensocorrosione da cloruri.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti nei tests di laboratorio in soluzioni di acidi spenti 28% HCl e 12% HCl + 3% HF si possono così riassumere:
1. Tutti gli acciai mostrano di essere meno suscettibili alla corrosione localizzata e tensocorrosione quando il pH finale è circa 4.0 o superiore.
2. Gli acciai martensitici, 13Cr e super 13Cr, mostrano una certa suscettibilità alla corrosione localizzata e tensocorrosione, a pH finali <3.5. La suscettibilità alla corrosione generale dipende dalla temperatura e dalle condizioni di sollecitazioni sotto sforzo.
3. Gli acciai duplex presentano performances soddisfacenti, eccetto per una condizione specifica in soluzione di 12% HCl + 3% HF con 0.1 bar H2S e pH finale inferiore a 2.0.
4. Gli acciai superduplex e le leghe base nichel hanno performances eccellenti per entrambe le soluzioni di acidi spenti.

BIBLIOGRAFIA

[1]. P.R. Rhodes: "Environment-Assisted Cracking of Corrosion-Resistant Alloys in Oil and Gas Production Environments: A Review", Corrosion, vol. 57, No.11, pp923-966.
[2]. M. L. Walker, J. M. Cassidy, K.R. Lancaster, T. H. McCoy: "Acid Inhibition of CRA's: A review", Proc. Conf ."Corrosion 94", Paper No. 91, Houston, 1994.
[3]. T. Cheldi, E. Lo Piccolo, L. Scoppio: "Corrosion Behavior of Corrosion Resistant Alloys in Stimulation Acids", Proc. Conf. "Eurocorr 2004", Paper No. 449, 2004.
[4]. R. D. Mack: "Corrosion Inhibition of 13Cr, Super 13Cr, and 15Cr Stainless Steels in HCl-HF Acidizing Fluids", Proc. Conf. "Corrosion 95", Paper No. 92, Houston, 1995.
[5]. T. Cheldi, G. Burrafato, E. Lo Piccolo, L. Scoppio: "Corrosion Resistance Performance of CRAs used for tubulars in acidizing environments", Stainless Steel World 2003, PO312, 2003.
[6]. R. D. Kane and S. M. Wilhelm: "Compatibility of Stainless and Nickel Base Alloys in Acidizing Environments", Proc. Conf. "Corrosion 89", Paper No. 481, Houston, 1989.
[7]. R. Jasinski et al, Inhibiting HCl Corrosion of High Chrome Tubular Steels", Proc. Conf. "Corrosion 88", Paper No. 188, Houston, 1988.
[8] A. Martell, M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Ed. Prentice-Hall, Inc., August 1956.

ABSTRACT

CORROSION AND STRESS CORROSION BEHAVIOR OF CORROSION RESISTANT ALLOYS AND LOW ALLOYED STEELS IN STIMULATION ACIDS ENVIRONMENTS

Keywords: Acidizing, corrosion inhibitor, HCl, HF, spent acid, corrosion resistant alloy CRA

Material selection of CRAs for downhole tubulars is normally based on corrosion resistance in the production environments containing corrosive species such as CO2, H2S and chlorides. However, there are non-production environments to which these materials must also be resistant to; these environments include stimulation acids. Acid jobs are often applied to remove reservoir damages produced during drilling or completion operations; they are very aggressive to the tubing and down-hole equipment, so corrosion inhibitors are always added. While corrosion inhibitors can be effective during the acid injection, they cannot act in presence of spent acids, after reacting completely with rocks and when the acid is displaced by brine. Therefore, the corrosion resistance of materials is strongly depending on the pH and solution species in the spent acid solutions.

In this laboratory work, general corrosion, localized corrosion and stress corrosion cracking (SCC) resistance in spent 28% HCl and 12% HCl + 3% HF acid solution with addition of H2S and CO2 gases at elevated temperatures were investigated for low alloy steel, martensitic stainless steel, super martensitic stainless steel, duplex stainless steel, super duplex stainless steel and Ni based alloy. All the materials tested showed to be less susceptible to localized corrosion and SCC in the spent acid solutions when final pH was around 4.0. Localized corrosion and stress corrosion cracking susceptibility was high at final pH environments lower than pH 3.5 for martensitic stainless steel, super martensitic stainless steel and duplex stainless steel. Super duplex stainless steel and Ni based alloy showed high resistance to localized corrosion and stress corrosion cracking. A reason for this high corrosivity environment could be due to the presence of highly concentrated Ca.Cl2 which is formed as a reaction product in spent 28% HCl acid solution. CaCl2 and low pH both represent a cause of aggressiveness respect to localized corrosion and SCC resistance. Besides, spent 12% HCl + 3% HF acid solution was more aggressive than spent 28% HCl acid solution for general corrosion.