

Introduzione alla Corrosione e protezione negli impianti di raffinazione

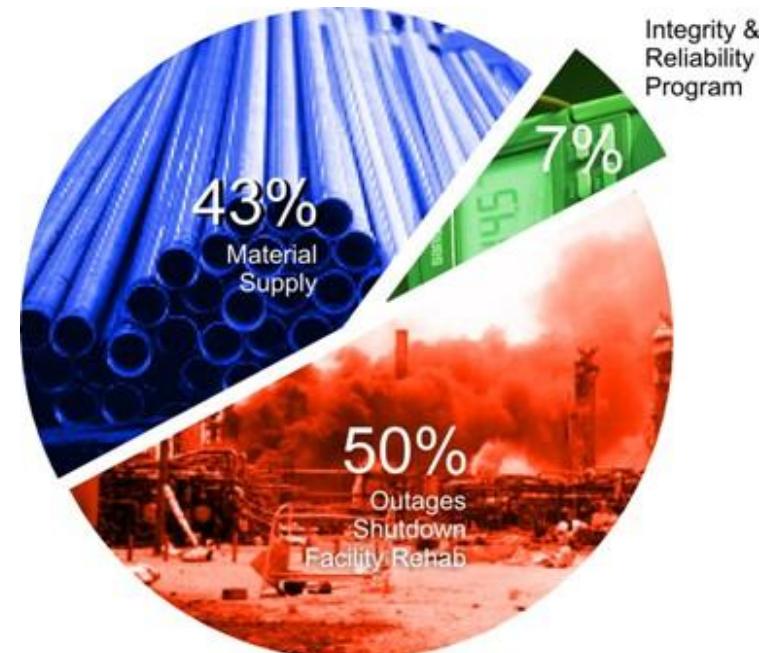
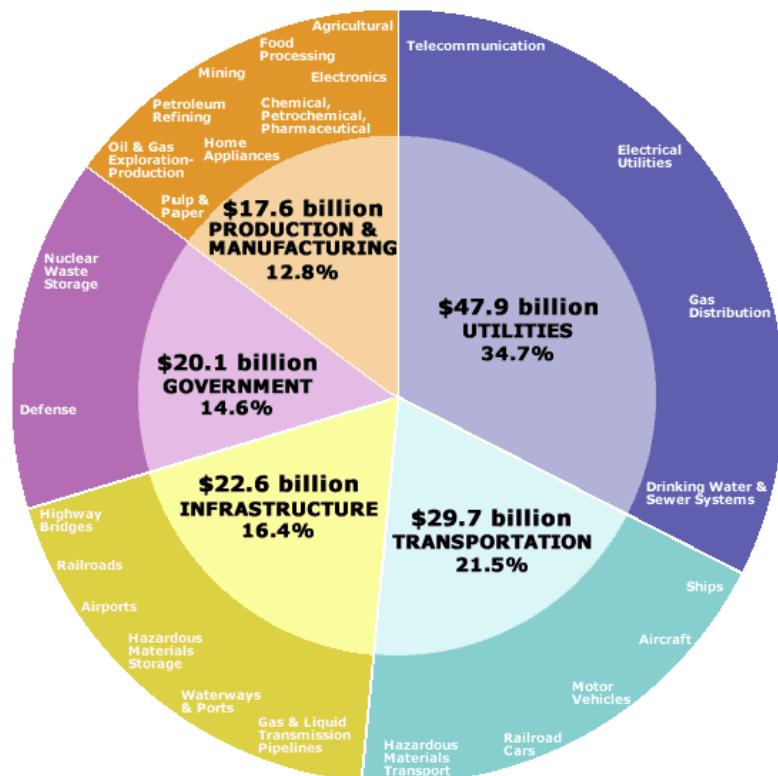


Meccanismi di danneggiamento negli impianti

I danneggiamenti per **corrosione** e, più in generale, correlati a fenomeni di degrado metallurgico e meccanico dei materiali, non di rado conducono ad **inaspettati “shut-down”** degli impianti e possono comportare notevoli rischi per la salute e sicurezza, nonché per **l'integrità ambientale**.

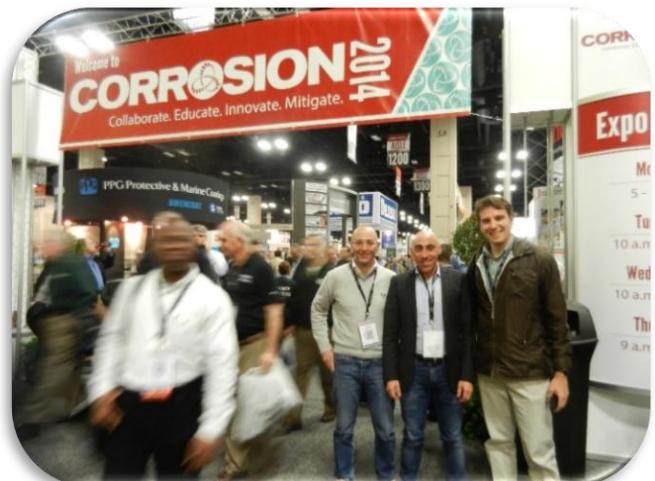
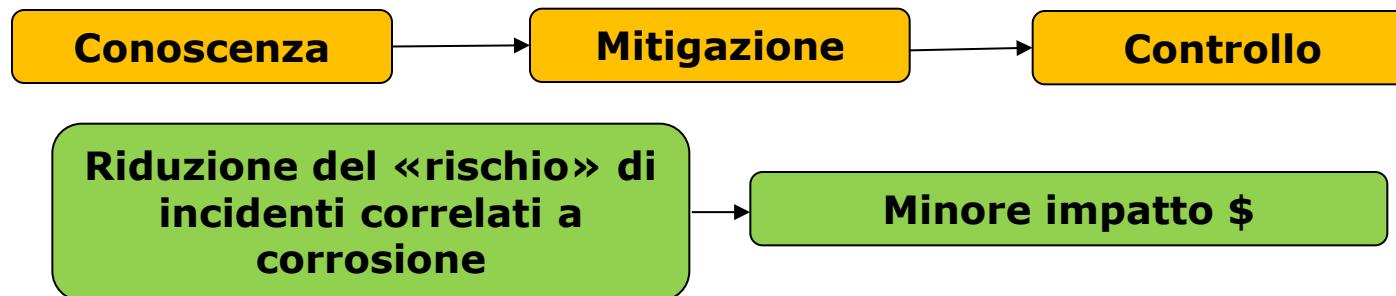


- Il costo della corrosione si aggira su ordini di grandezza pari a **miliardi di dollari** (USA)
- Una grossa percentuale dei costi è correlata a **danni già manifestati sui componenti e non ad attività di controllo/prevenzione**
- La **valutazione dell'incidenza della corrosione a monte della "failure"** comporta una diminuzione dei costi indotti da manutenzioni straordinarie, contaminazioni e perdita di prodotto, problematiche di sicurezza e ambientali.



Introduzione alla corrosione & protezione negli impianti

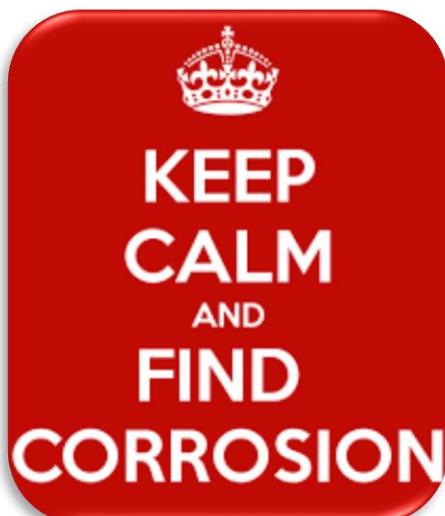
Lasciando agli scienziati della corrosione gli aspetti puramente scientifici di dettaglio, **l'ingegnere della corrosione**, quotidianamente impegnato nell'industria, è chiamato deontologicamente a rispondere a diverse domande.



- Abbiamo un problema di corrosione?
- Quanto è grave e diffuso?

Prerequisiti:

- conoscere i materiali (fattori metallurgici)
- conoscere gli ambienti (fattori chimici e fisici)
- conoscere i metodi di prova e di analisi (failure analysis)
- conoscere i metodi ispettivi e la loro affidabilità (*PoD – Probability of Detection*)



Consapevole di avere un fenomeno di corrosione → **come lo mitigo?** → al fine di garantire, in sicurezza e in economia, la vita utile dello specifico componente.

□ Prerequisiti: **conoscere il mondo dell'anticorrosione!**

- Scelta materiali (base e consumabili di saldatura)
- Definizione di dettagli di progetto
- Protezione attiva (catodica)
- Protezione passiva (vernici e rivestimenti in generale)
- Inibitori di corrosione
- Formazione e qualifica del personale (expertise)



- Ho messo in atto sistemi di mitigazione → **come li verifico/valido nel tempo?**
→ controllo & gestione.
 - **Gestione del cambiamento!** (condizioni ambientali, condizioni di processo, invecchiamento delle strutture e dei sistemi di mitigazione).
 - Definizione di **Finestre operative «Sicure»**.
 - Come verifico se i sistemi di mitigazione sono concretamente efficaci (nel tempo)?
- Prerequisiti:

- conoscere i sistemi di gestione/controllo della corrosione e i metodi di ispezione.

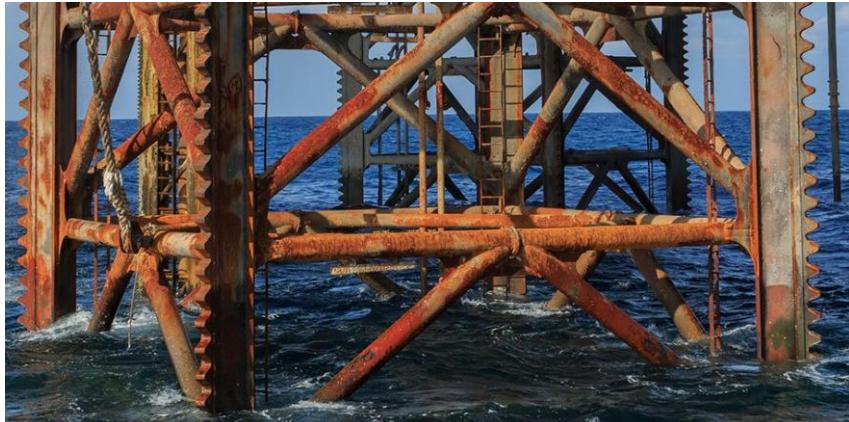
- diretti
- indiretti
- intrusivi
- non intrusivi



La **corrosione delle strutture** ha influenza su

- Costi/economia
- Sicurezza
- Ambiente

...per cui...



...attraverso...



Controllo della corrosione...cosa si può fare:

1. **Nulla.**



2. **Approccio Reattivo** – Monitorare, riparare e/o sostituire secondo necessità o in maniera *casuale* .

3. **Approccio Proattivo** – Implementare un programma di ispezione/controllo della corrosione in tutte le fasi di vita di una struttura per incrementarne sicurezza e affidabilità.



COSA-DOVE-COME-QUANDO

- Una **valutazione dei meccanismi di danno attivi** e quindi dello **stato di servizio** e **d'integrità** parte dall'identificazione di quattro punti chiave
 - Che tipo di danneggiamento ricercare (**Cosa?**)
 - In quale aree ricercarlo (**Dove?**)
 - Come ricercarlo (**Come?**)
 - Con che periodicità ricercarlo (**Quando?**)

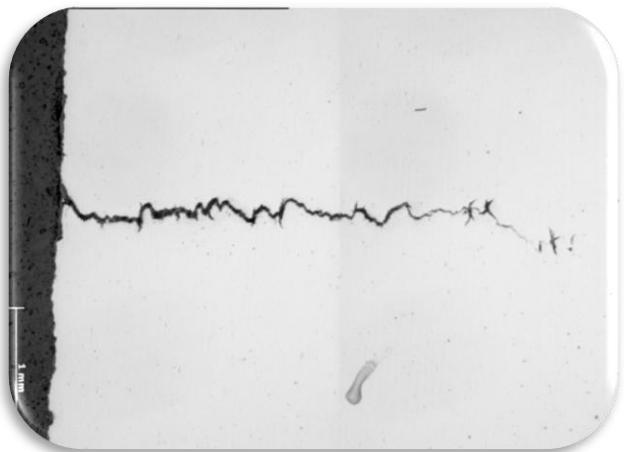


MACRO-TIPOLOGIE DI DANNEGGIAMENTO

- Corrosione generalizzata
- Corrosione localizzata
- Pitting
- Presenza di cricche superficiali
- Presenza di cricche sub-superficiali/micro-vuoti
- Degrado metallurgico/infragilimento
- Deformazioni plastiche/distorsioni
- Danneggiamenti meccanici



Ogni generico tipo di danneggiamento può essere causato da molteplici meccanismi di danno



CORROSIONE GENERALIZZATA

- Danneggiamento che interessa una significativa area del componente.
- Può assumere morfologia uniforme o non uniforme
- Tipici esempi possono essere
- **Sulfidazione a caldo** negli impianti che trattano il greggio
- **Corrosione nelle acque di raffreddamento** su acciaio al carbonio (in certe condizioni)
- Acciaio al carbonio in **acido solforico**

Corrosione AC tubazione
acqua di raffreddamento



Corrosione AC per sulfidazione a
caldo. Linea greggio impianto
distillazione atmosferica

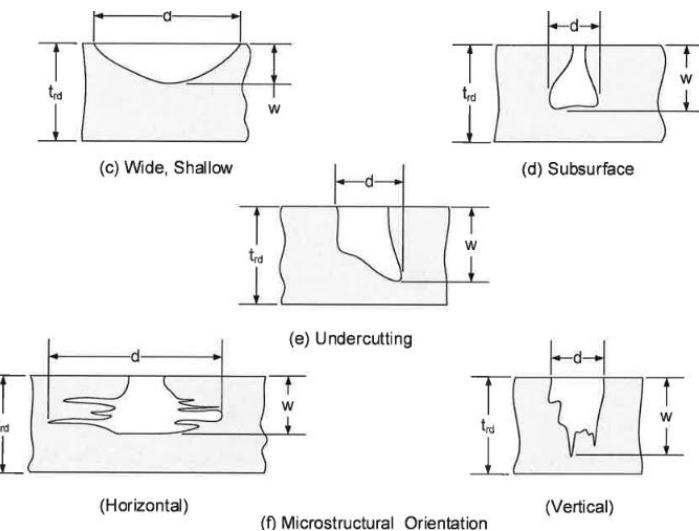
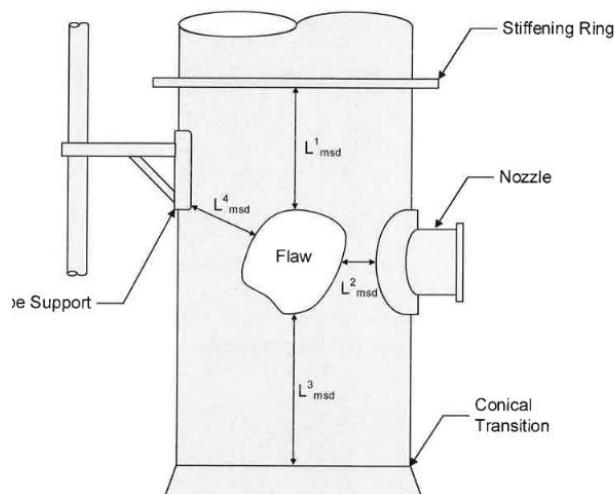


Corrosione da ammine su AC
impianto lavaggio gas acidi



CORROSIONE LOCALIZZATA/PITTING

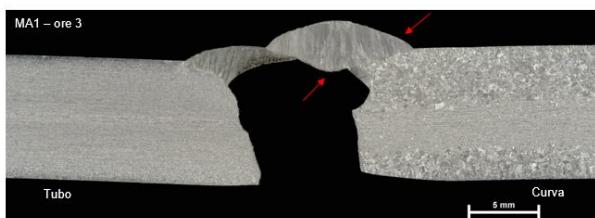
- La **velocità di propagazione della corrosione varia molto** sulle diverse zone dell'area del componente.
- In caso di corrosione su area localizzata, allo scopo di definire un rateo di corrosione da rilievi ispettivi sarebbe necessario ottenere **misure accurate (profilo, dimensioni)**.
- Più il fenomeno è localizzato, più è **difficile ottenere e/o stimare una velocità di propagazione**, anche perché può assumere valori significativi e poco gestibili (p.e. pitting).
- Spesso associata a **condizioni di processo molto specifiche o upset** (fenomeno on-off)



- Corrosione sotto deposito (aereazione differenziale, MIC, presenza di sali)
- Corrosione interstiziale (crevice)
- Corrosione galvanica
- Corrosione –erosione, corrosione assistita dal flusso
- Corrosione selettiva in saldatura
- Corrosione per vialatura (pitting)
- Corrosione sotto coibentazione – CUI

Esistono modelli per qualche meccanismo, spesso semi-quantitativi o qualitativi (p.e. criticità, suscettibilità..)

Corrosione selettiva saldatura acciaio inossidabile



MIC su CS in linea trasporto grezzo

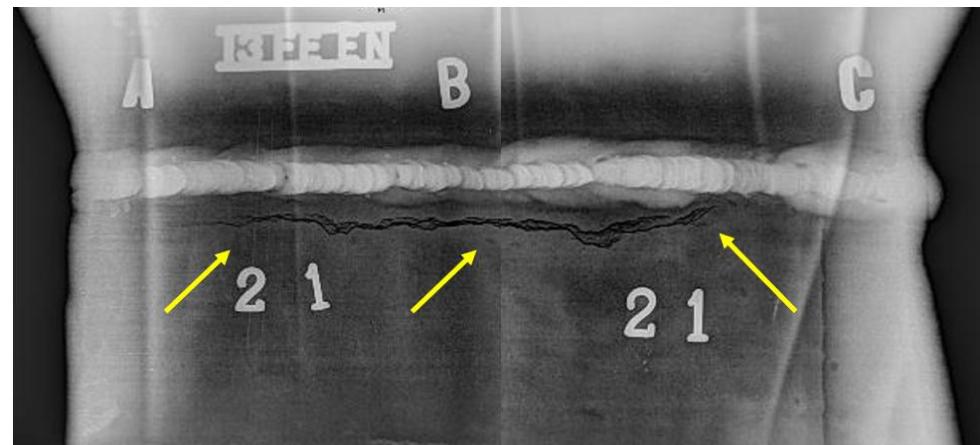
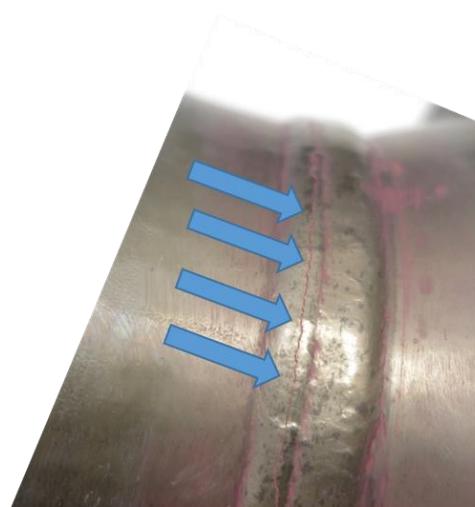


Corrosione da sour water alcalina in tubazione unità Hydrocracker



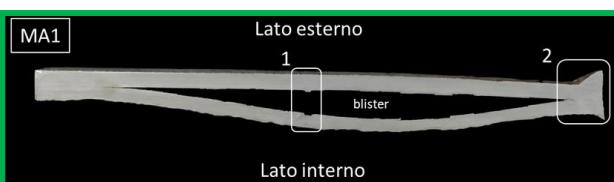
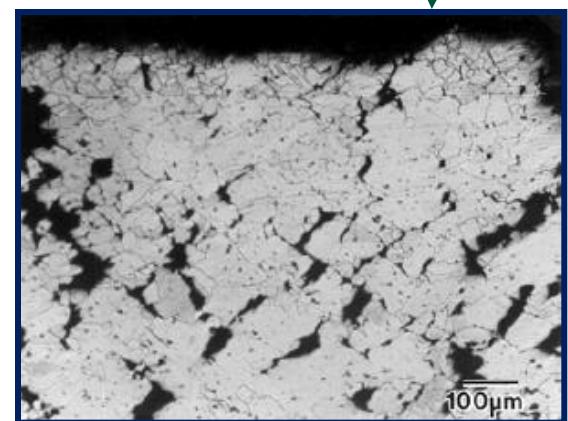
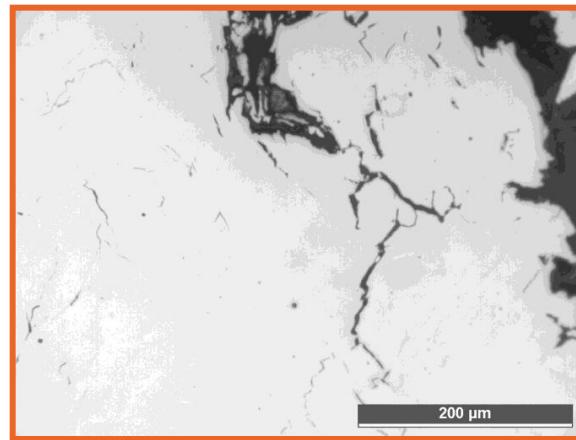
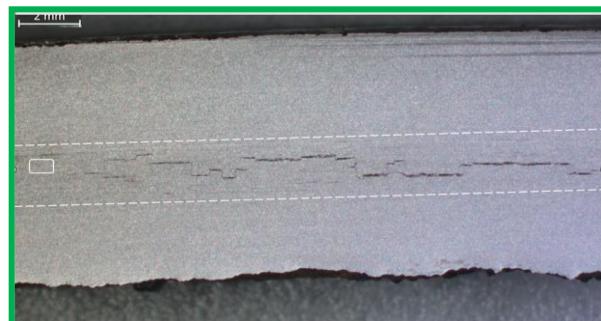
PRESENZA DI CRICCHE SUPERFICIALI

- Molti meccanismi di danno attivi negli impianti che conducono a fratture si manifestano come **cricche affioranti**
 - *Fatica termica e meccanica*
 - *Tensocorrosione (SCC)*
 - *Corrosione-fatica*
 - *Frattura fragile*
- Rilevabili (se superficie accessibile) con **CND superficiali (VT, MT, PT)**
- Profondità stimabile con UT, ma spesso la **ramificazione (p.e. SCC)** rende difficile tale valutazione



PRESENZA DI CRICCHE SUB SUPERFICIALI

- Danneggiamenti in servizio correlati **a cricche non affioranti** o che comunque **non si innescano in superficie** sono in genere correlati a
 - Fenomeni di danneggiamento di idrogeno a T ambiente (H_2S , HF)
 - Fenomeni attivi ad alta T quali l'attacco da idrogeno a caldo (HTHA) o il *creep*

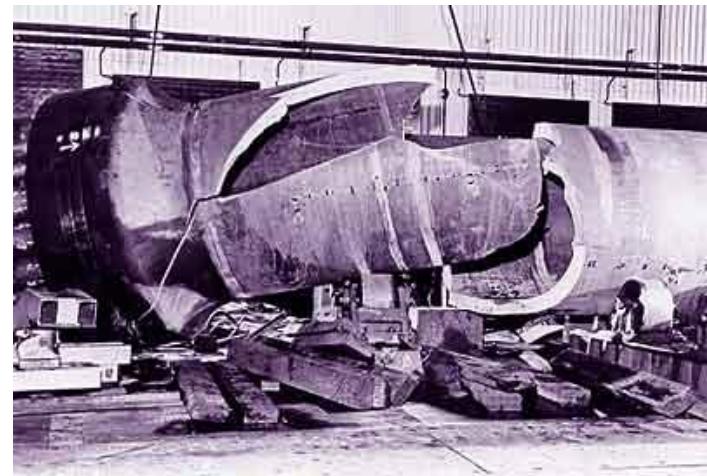


Danneggiamenti di origine meccanica

In assenza di importanti fenomeni di corrosione le attrezzature possono deteriorarsi anche per effetto di danneggiamenti correlati a sollecitazioni meccaniche e/o a materiali difettosi.



- Installazione di materiali difettosi/non corretti
- Fatica meccanica
- Corrosione-fatica
- Cavitazione
- Usura/Erosione
- Sovraccarico
- Sovrapressione
- Rottura fragile
- Creep
- Shock termico
- Fatica-termica



LA CORROSIONE NEGLI IMPIANTI

I fenomeni di **corrosione** negli impianti di raffinazione possono essere categorizzati in due grosse famiglie:

- **Corrosione a bassa temperatura per $T < 260^{\circ}\text{C}$** : definita anche corrosione in **fase acquosa**, ad umido, elettrochimica; richiede la presenza di fase acquosa condensata; la corrosione è quasi sempre indotta non tanto dagli idrocarburi processati quanto da composti quali
 - H_2S
 - HCl
 - H_2SO_4
 - CO_2
 - Acidi organici
- **Corrosione ad alta temperatura per $T > 260^{\circ}\text{C}$** : definita anche corrosione secca ed avviene per reazione diretta del metallo con agenti corrosivi in assenza di acqua condensata (S , O_2 , H_2 , CO , ecc)

LA CORROSIONE

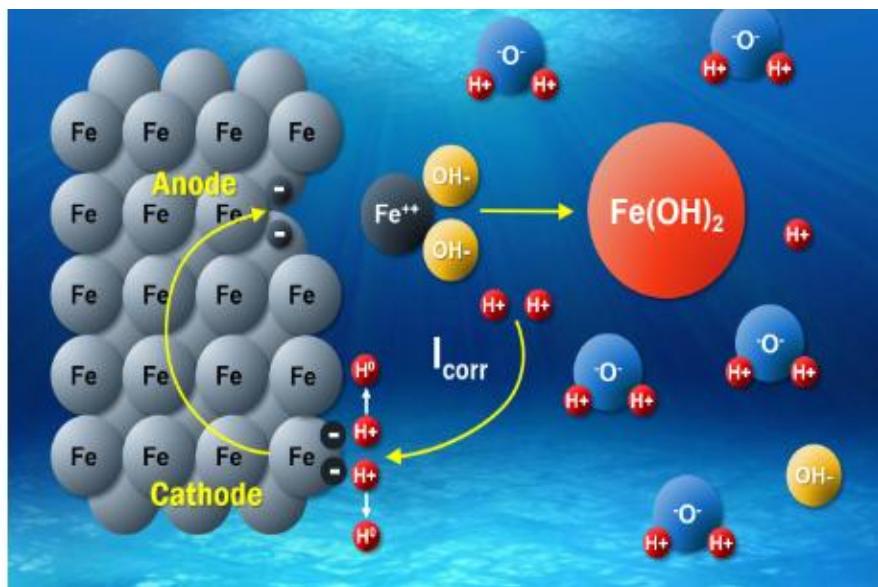
- **"Prevedere"** la corrosione significa →
 - Prevedere se un fenomeno di corrosione sarà/è **"attivo"** sullo specifico componente.
 - Prevedere quanto questo fenomeno è/sarà **"severo"** .
 - Rateo di corrosione, suscettibilità, criticità

Pitting su tubazione acciaio inossidabile AISI 316L



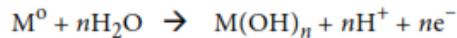
Fase 1- Abbiamo l'elettrolita ?

- **Elettrolita: mezzo necessario** per supportare l'instaurarsi di celle di corrosione "micro" e "macro" (se si esclude la corrosione in ambiente gas ad alta temperatura).
- Prevedere la corrosione vuol dire prevedere la presenza (**naturale o anomala**) di elettrolita.
- Il più famoso è **l'acqua**, ma esistono elettroliti non acquosi (p.e. alcoli, ammoniaca).

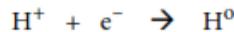
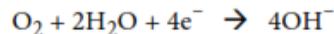


Abbiamo corrosione se abbiamo....

- **Metallo attivo**
- **Acqua condensata**



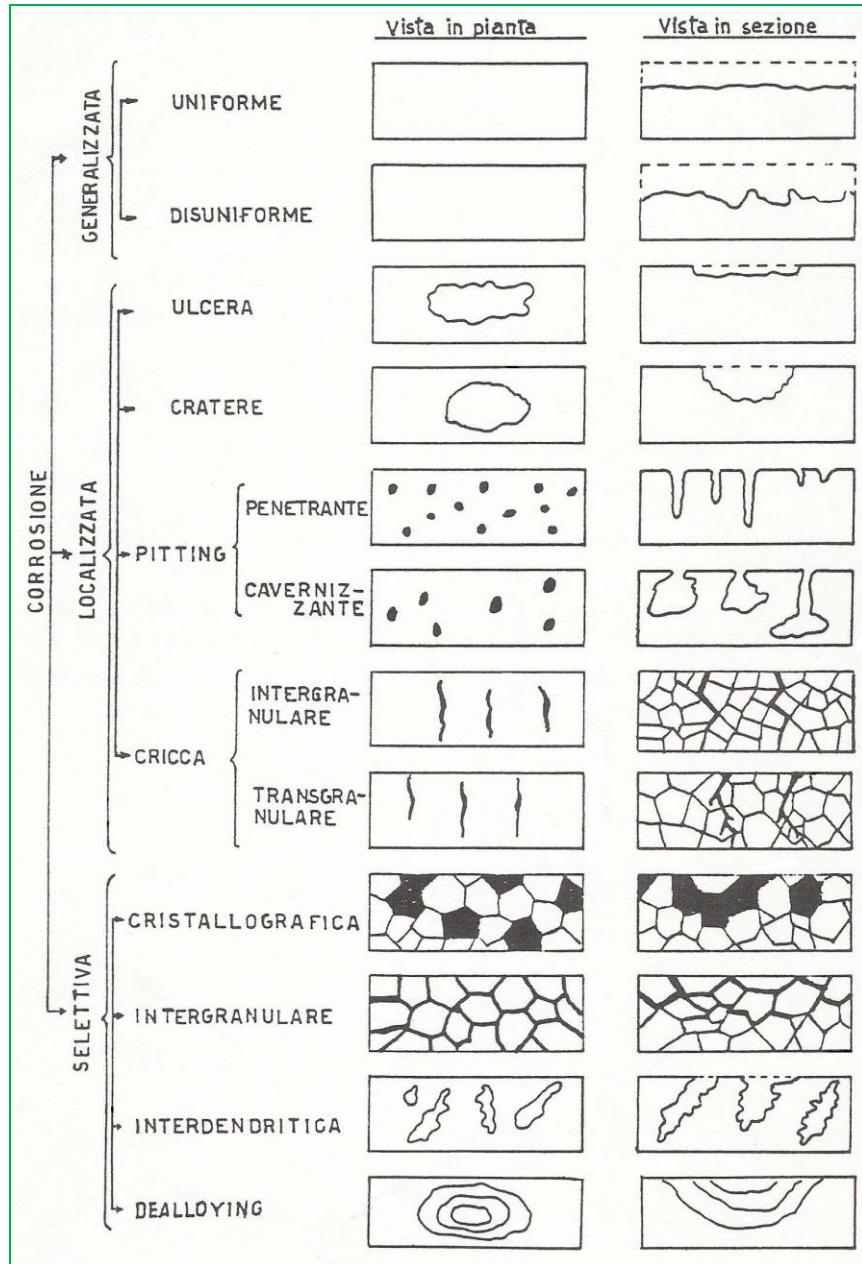
- **Specie catodiche**



FORME DI CORROSIONE

Classificazione delle forme di corrosione nei materiali metallici

Le morfologie illustrate possono essere causate da diversi meccanismi di corrosione.



Fattori ambientali che influenzano la corrosione

- *Flusso*
- *Fase idrocarburica*
- *Fase acquosa*
- CO_2
- H_2S
- O_2
- *Solidi*
- *Microorganismi*
- *Pressione*
- *Temperatura*
- *pH*
- *Acidi Organici*
- *Mercurio*

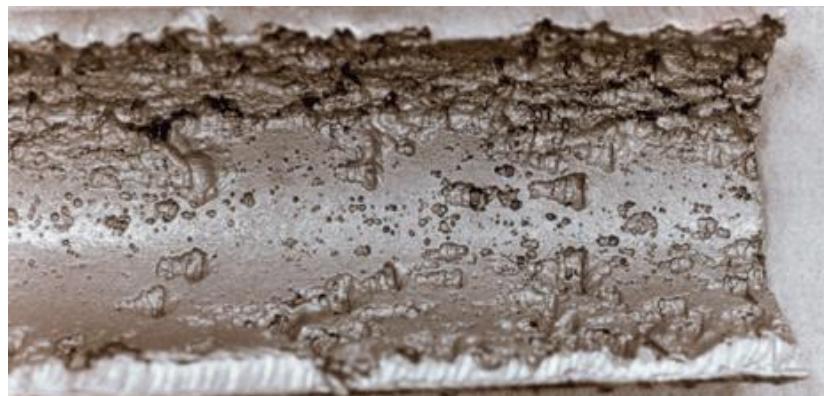
Anidride carbonica (CO_2)

L'anidride carbonica disciolta in H_2O forma acido carbonico (H_2CO_3); tale acido comporta una diminuzione del pH dell'acqua con conseguente corrosione generalizzata e localizzata dei componenti in acciaio al carbonio.

I fattori critici sono la pressione **parziale di CO_2** , il corrispondente **pH**, la velocità della corrente e la **temperatura**.

La corrosione si localizza in corrispondenza della fase liquida laddove si ha condensazione di anidride carbonica.

Gli acciai al carbonio sono particolarmente soggetti a corrosione localizzata in aree di turbolenza e "impigment".



Anidride carbonica (CO₂)

- Esistono numerosi modelli disponibili per la stima della velocità di corrosione in ambiente CO₂
- De waard-Milliams

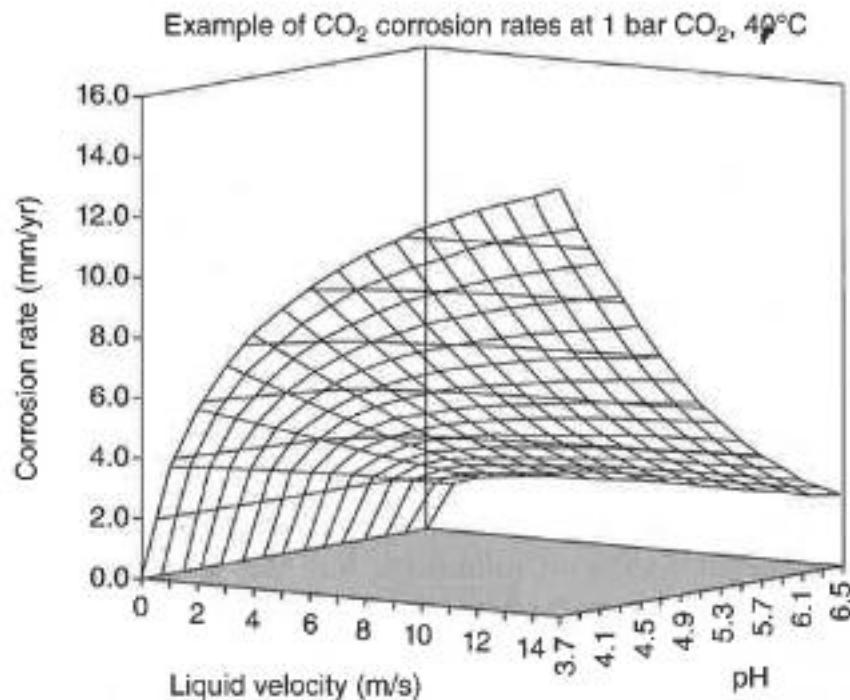
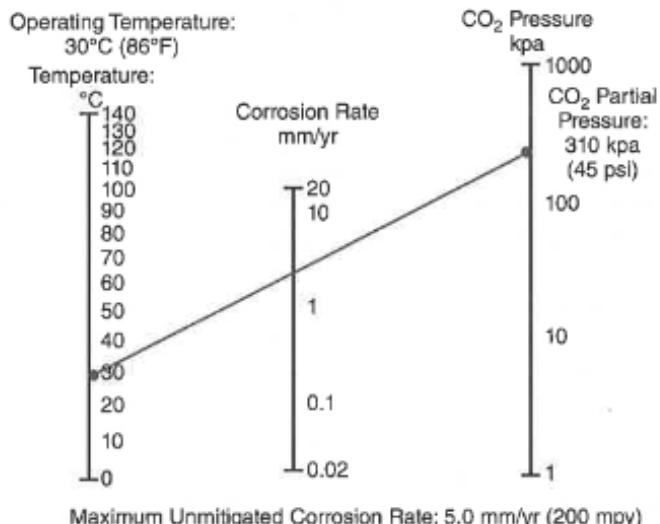
Log(V_{cor}) = 5.8 - 1710/(273 + t) + 0.67 log(P_{CO₂})(mm/yr)
(Eq. 3.1)

where

V_{cor} = corrosion rate (mm/yr)

t = temperature, °C

P_{CO₂} = carbon dioxide partial pressure, bar



Idrogeno solforato (H_2S)

L'idrogeno solforato è presente in molti **greggi acidi e gas lavorati in raffineria** e si forma nel corso di lavorazioni a caldo per **decomposizione di composti solforati**. Presente nei fluidi di produzione.

Il **prodotto della corrosione** dell'acciaio al carbonio in presenza di H_2S in fase acquosa è il tipico composto **FeS di colore nero** presente su quasi tutti i componenti di raffineria; in virtù di questo effetto passivante **l'acciaio al carbonio ha, in generale, una buona resistenza alla corrosione in presenza di H_2S acquoso**.

Tuttavia **l'idrogeno solforato** sono i principali costituenti delle acque acide di raffineria (sour water) origine di molteplici problematiche di corrosione, soprattutto in condizioni di contaminazione di **O_2 , cloruri, cianuri, e/o in condizioni di elevata turbolenza**



Fenomeni di corrosione generalizzata e/o localizzata e danneggiamenti da idrogeno (HIC)

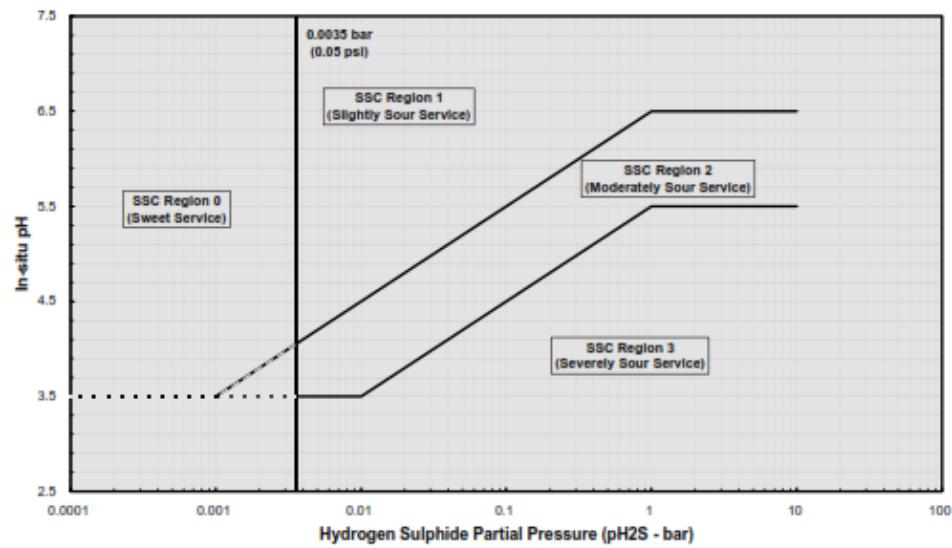
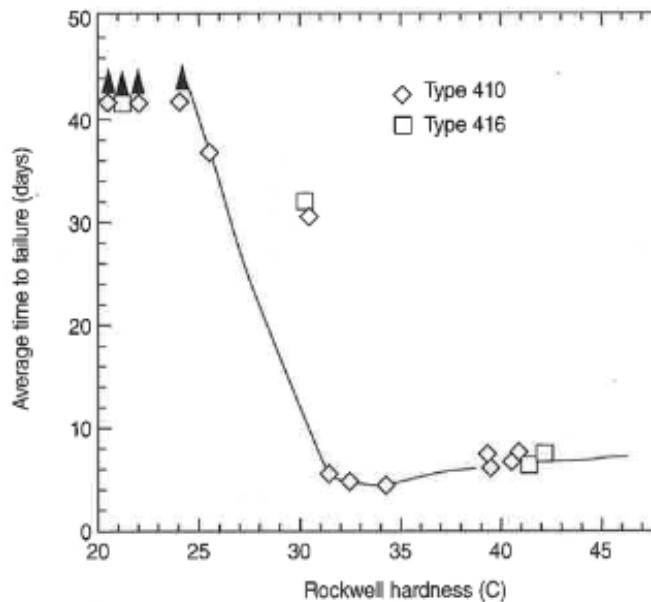
- L'idrogeno solforato forma diversi prodotti di corrosione caratterizzati da buone caratteristiche di protezione, se presenti in film continuo.
- Diventa estremamente corrosivo in presenza di ossigeno per formazione di zolfo elementare

Table 4.8 Common Species of Iron Sulphide^{123,124}

Name	Stability	Chemical Formula
Pyrrhotite	Meta stable	$Fe_{1-x}S$ (e.g., Fe_7S_8)
Troilite	Stable	FeS
Mackinawite	Various degree	$Fe_{1-x}S$ ($x = 0$ to 0.1 , e.g., Fe_9S_8 *)
Marcasite	Meta stable	FeS_2
Pyrite	Stable (sulfide mineral)	FeS_2
Greigite	Metastable	Fe_3S_4

*may be identified as kansite

- Servizio Sour soprattutto critico per fenomeni di tensocorrosione
 - SSC – Sulfide stress cracking
 - HIC – Hydrogen Induced cracking



Ossigeno - O₂

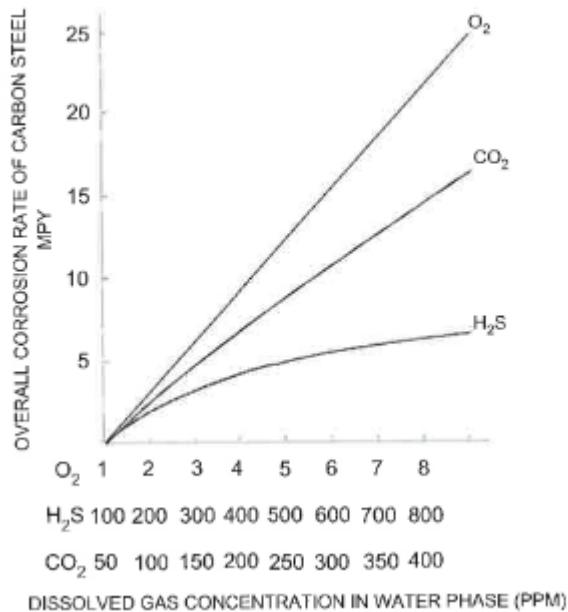
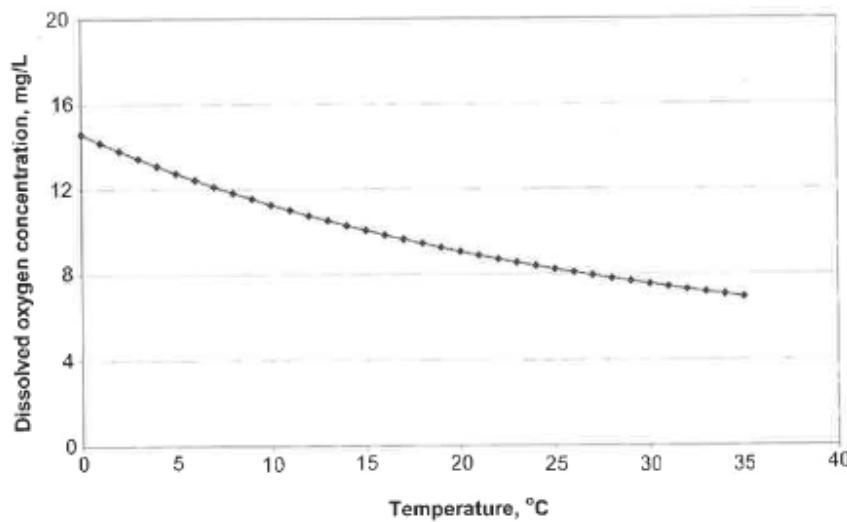
Ogni componente può venire a contatto con aria (**O₂**) in fase di **fermata** degli impianti.

Anche in esercizio possono verificarsi situazioni di possibile contaminazione di aria in corrispondenza di **tenute non ottimali** (p.e. aspirazione pompe, serbatoi).

La contaminazione delle correnti idrocarburiche da parte dell'aria è ritenuta problematica sia per lo sviluppo di **fouling** che di problemi di **corrosione**.

In fase acquosa **l'ossigeno** catalizza i fenomeni di **corrosione/tensocorrosione** soprattutto in presenza di **H₂S** e **sali clorurati**.

- Sebbene non sia così frequente trovare ossigeno dissolto nei fluidi di processo, qualora presente anche in piccole quantità dissolto in fase acquosa questo gas risulta essere molto corrosivo sull'acciaio non legato.
- Limiti usuali per evitare corrosione: max 1 ppm , ma in certe applicazioni anche 0,1 ppm



La velocità del flusso incrementa il rateo di corrosione in presenza di ossigeno soprattutto in presenza di cloruri, per effetto destabilizzante di eventuali film protettivi,

In un sistema chiuso la velocità di corrosione è proporzionale alla T anche sopra 100 °C

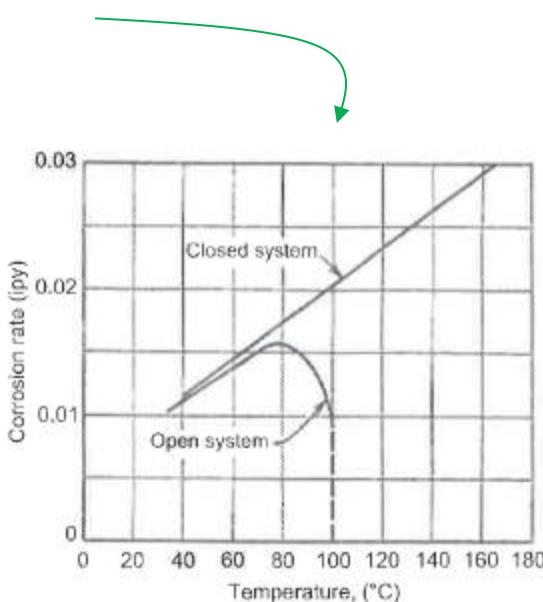
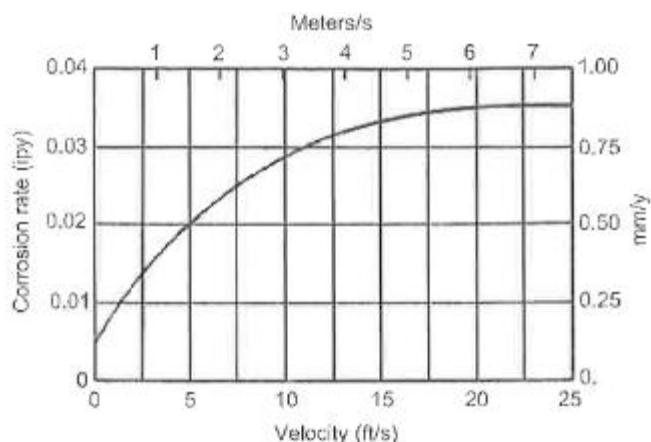


Table 4.9 Common Oxides of Iron

Formula	Color	Oxidation State	Name
Fe(OH)_2 or $\text{FeO} \cdot \text{nH}_2\text{O}$	blue/green	Fe^{2+}	Ferrous oxide (hydrated)
FeO	black	Fe^{2+}	Ferrous oxide (unhydrated)
Fe(OH)_3 or $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	red brown	Fe^{3+}	Ferric oxide (hydrated) or Hematite (common rust)
Fe_3O_4 or $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{nH}_2\text{O}$	black	$\text{Fe}^{2+/3+}$	Ferrous-ferric oxide or Magnetite

Acqua (H_2O)

Una certa quantità d'acqua è **presente nei greggi** ed è difficile da rimuovere completamente.

L'acqua può provenire anche dal **vapore di strippaggio** nelle colonne di frazionamento e si forma nelle **reazioni di idrodesolforazione**.

L'acqua viene sovente utilizzata per il **lavaggio di correnti idrocarburiche** che possono comportare precipitazione di sali corrosivi.

L'acqua interviene nei fenomeni di corrosione sia come **elettrolita** che nella **formazione di prodotti aggressivi per idrolisi** (sali clorurati).

La presenza di acqua nella fase idrocarburica stoccati in **serbatoi** può provocare fenomeni di corrosione localizzati:

- nella parte alta e sul fondo in presenza di **prodotti pesanti**;
- nella parte mediana in presenza di **prodotti leggeri**.

Acqua (H_2O)

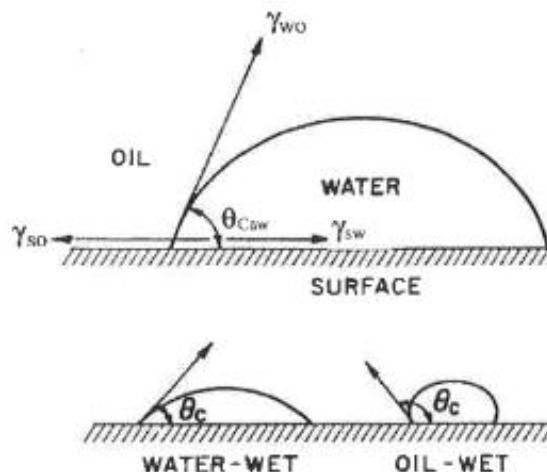
Di fondamentale importanza diventa il parametro bagnabilità come fattore necessario per l'instaurarsi di fenomeni di corrosione.

Importante il tipo di emulsione

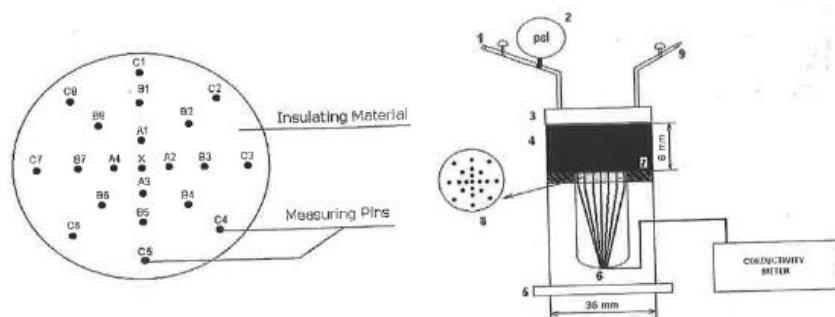
- Acqua in olio
- Olio in acqua
- Fase acquosa separata

Il parametro *water cut* assume una rilevanza critica; per ogni olio esiste un Water Cut tipico associato all'Emulsion Inversion Point (EIP)

Principio per determinare la bagnabilità attraverso l'angolo di contatto



Apparato per la misura della bagnabilità



Acido cloridrico (HCl)

La corrosione per acido cloridrico è generalmente limitata sugli impianti di distillazione primaria, “reforming”, e gli impianti di desolforazione.

La formazione di tale acido avviene per **decomposizione dei cloruri alcalini terrosi** in presenza di vapor d'acqua negli impianti di desolforazione, dal **rilascio di cloro dal catalizzatore** nel caso del “Reforming” o per **idrogenazione** dei cloruri organici negli impianti di idrodesolforazione.

Nei greggi di produzione è presente sempre un certo quantitativo di sali clorurati sia nell'acqua in emulsione che come solidi sospesi.

I sali sono tipicamente 75% NaCl, 15% MgCl, 10 % CaCl.

In presenza di acqua e **T >150° C i sali di Mg e Ca si idrolizzano con formazione di HCl** (forno di preriscaldo greggio).

Acido cloridrico (HCl)

L'acido anidro non risulta corrosivo soprattutto in presenza di grosse quantità di idrocarburi.

Tuttavia, negli impianti di distillazione, l'iniezione di vapore sul fondo colonna utilizzata per favorire la distillazione comporta la **condensazione nel circuito di testa** di acido cloridrico diluito.

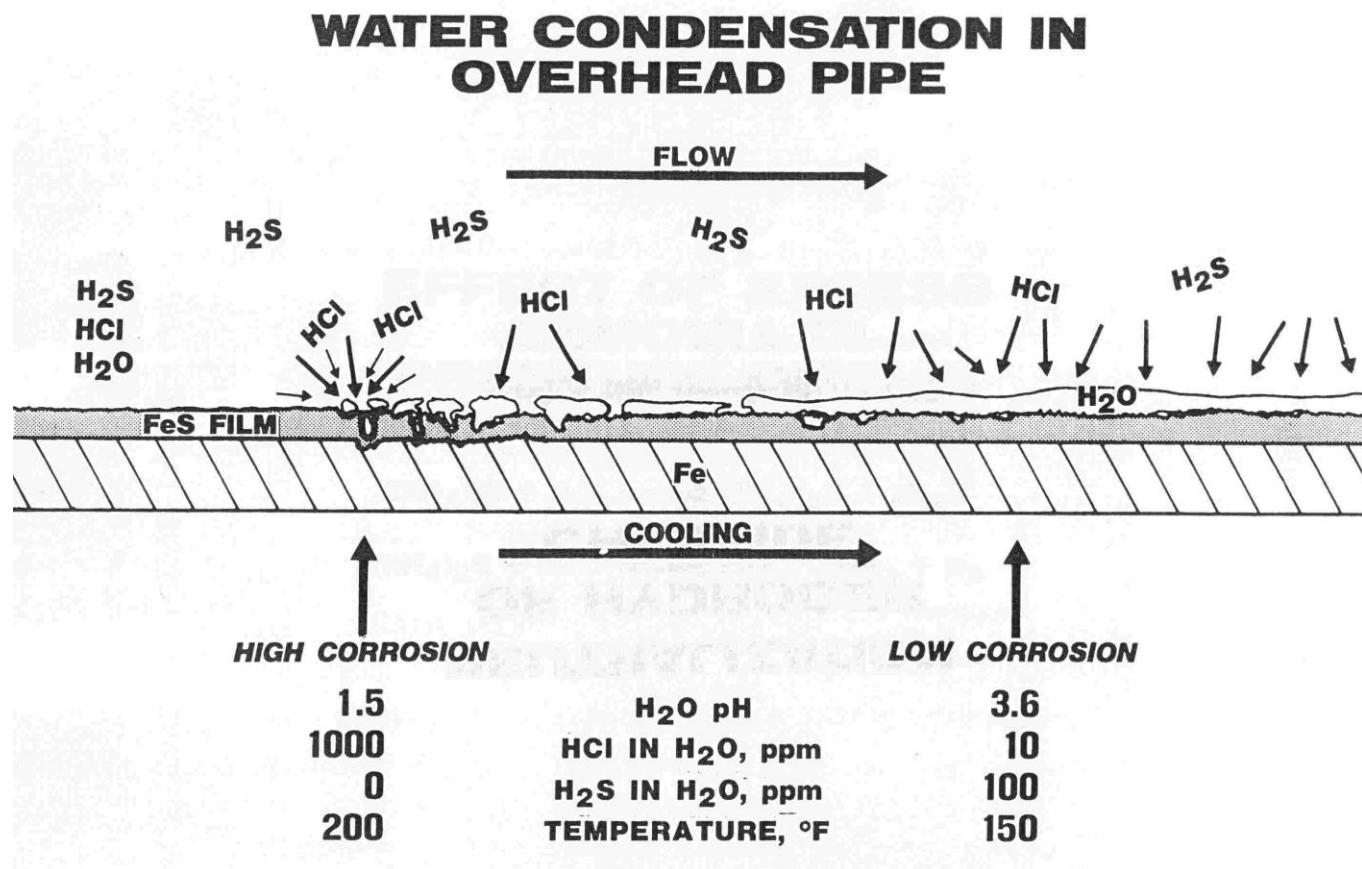
L'acido cloridrico comporta severi fenomeni di corrosione sull'acciaio al carbonio e sugli acciai inossidabili in **condizioni di condensazione e basso (pH < 4.5)**

HYDROLYSIS OF CHLORIDE SALTS



Acido cloridrico (HCl)

La corrosione si manifesta sottoforma di “**impigment**” in corrispondenza di curve e all’ingresso degli scambiatori di testa topping o per accumulo di condensa a basso pH sotto deposito.



Acque acide (SOUR WATER)

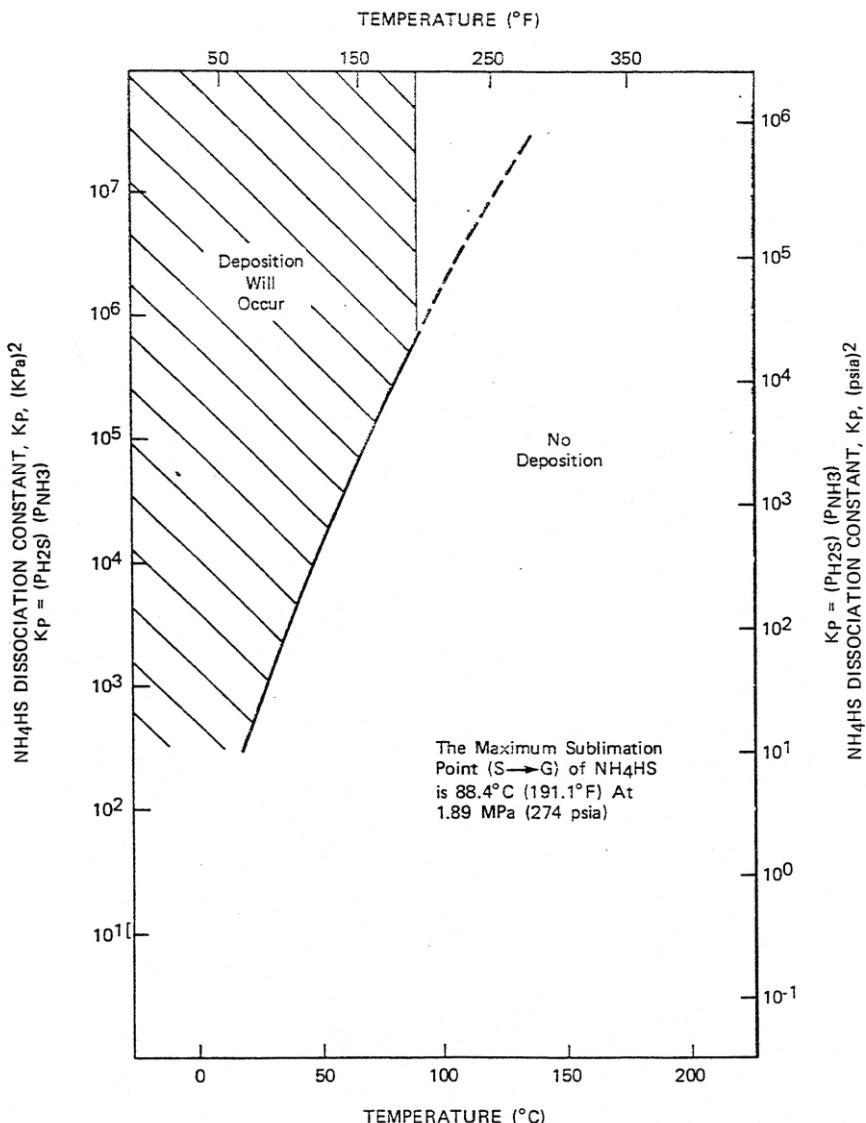
Con il termine di acque acide si denotano principalmente acque di processo che contengono **idrogeno solforato**, **ammoniaca** ed **acido cianidrico** con alcuni composti secondari quali **fenoli**, **mercaptani**, **cloruri** e **fluoruri**. Secondo la loro composizione e concentrazione le acque acide possono diventare estremamente aggressive.

La contemporanea presenza di ammoniaca e idrogeno solforato porta alla formazione del sale **bisolfuro d'ammonio (NH_4HS)** che, in certe condizioni può formare soluzioni estremamente aggressive in funzione dei fattori **concentrazione, distribuzione di flusso, velocità e pH**.

In funzione della **concentrazione di ammoniaca e H_2S** il sale precipita a temperature variabili tra 88° e 60°C provocando **sporcamento**; il successivo contatto con acqua (di processo o di lavaggio) produce soluzioni che, se non opportunamente diluite (< 2%), risultano corrosive per l'acciaio al carbonio.

K_p (mol% NH_3 % mol% H_2S)	NH_4HS (%wt)	Severità
< 0.07	< 2	Bassa
0.07-0.4	2-8	Moderata
> 0.4	> 8	Alta

Acque acide (SOUR WATER)



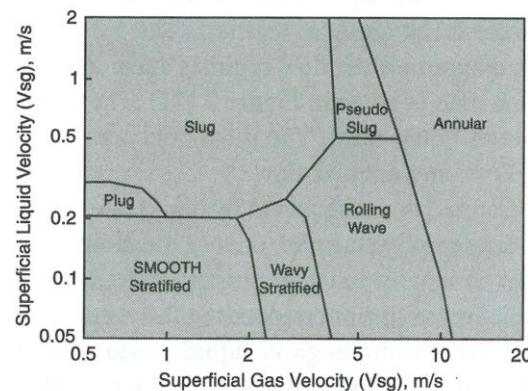
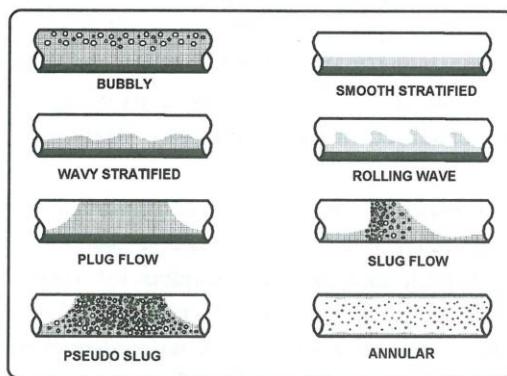
SHEAR STRESS AMPLIFICATION FACTORS FOR VARIOUS PIPING CONFIGURATIONS

Configuration	Shear Stress Amplification Factor
Straight	1
3-D Bend	1.5
90° Elbow	2.6
Weld Protrusion (5 mm)	3.5



Acque acide (SOUR WATER)

La corrosione si manifesta sull'acciaio al carbonio come **perdita generalizzata di spessore** che può diventare estremamente **localizzata in presenza di condizioni di turbolenza** o di cambi di direzione (velocità critica del fluido 6 m/s) quando $\text{NH}_4\text{Hs} > 2\% \text{ wt.}$



Basse velocità possono indurre fenomeni di corrosione sotto deposito in assenza di acqua di lavaggio in grado di dissolvere i sali stessi.

La presenza di **ossigeno** catalizza sia il fouling che la corrosione !!!

Acque acide – Cloruro d'ammonio

La presenza di **composti clorurati e ammoniaca** nel processo può condurre alla formazione del sale **cloruro d'ammonio (NH₄Cl)**.

Tale sale può precipitare quando correnti di processo calde vengono raffreddate a temperatura diversa in funzione del contenuto di NH₃ e HCl (anche **> 150°C**).

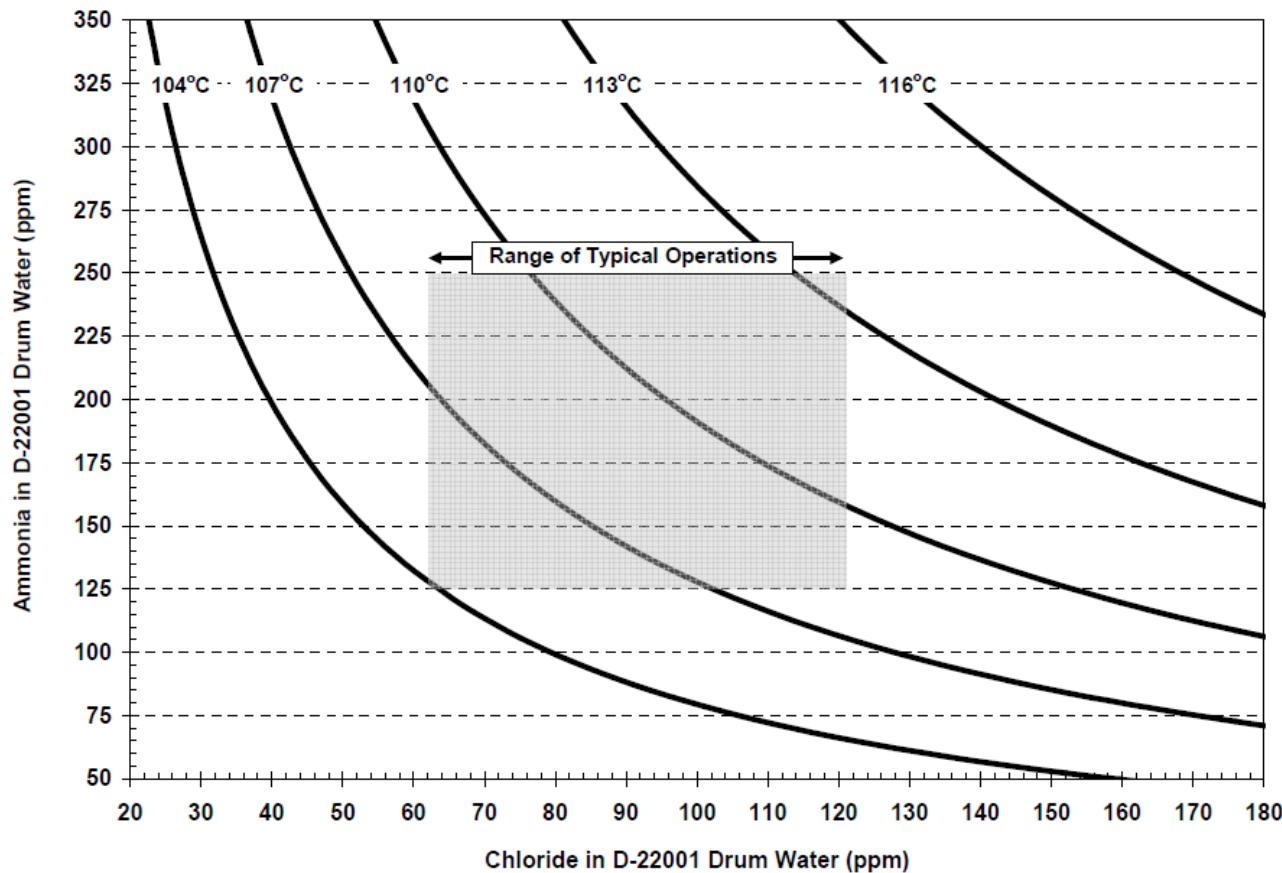
Fenomeni di corrosione possono innescarsi anche al di sopra delle condizioni di condensazione dell'acqua per l'igroscopicità del sale. Anche piccole quantità di acqua danno origine a **elevati ratei di corrosione** (< 2 mm/anno).

Alcune **ammime neutralizzanti** reagiscono con i cloruri formando sali ugualmente corrosivi.

Il **cloruro d'ammonio e i sali amminici clorurati** sono molto solubili in acqua e formano soluzioni acide molto corrosive.

Acque acide – Cloruro d'ammonio

Curve di **precipitazione del cloruro d'ammonio** in funzione del contenuto di cloruri e di ammoniaca dell'acqua analizzata al separatore di **testa topping**



Acido solforico (H_2SO_4)

La corrosione per acido solforico si riscontra nell'ambito delle raffinerie sul processo di **alchilazione** e sui forni ove si **utilizzano combustibili contenenti zolfo**.

Nell'impianto alchilazione ove si impiega H_2SO_4 con concentrazione superiore al 98% non vi sono problemi di corrosione in quanto l'acido anidro non attacca il Fe per concentrazioni **> 85%, T<38°C e velocità del flusso < 2 m/s**.

Nelle zone di impianto ove la concentrazione di acido diminuisce per la presenza di polimeri o per presenza di solfuri si possono avere corrosioni localizzate. In tal caso i materiali usati sono Alloy 20, Hastelloy B, Hastelloy C276, acciai inox tipo 316 (per basse concentrazioni di acido).

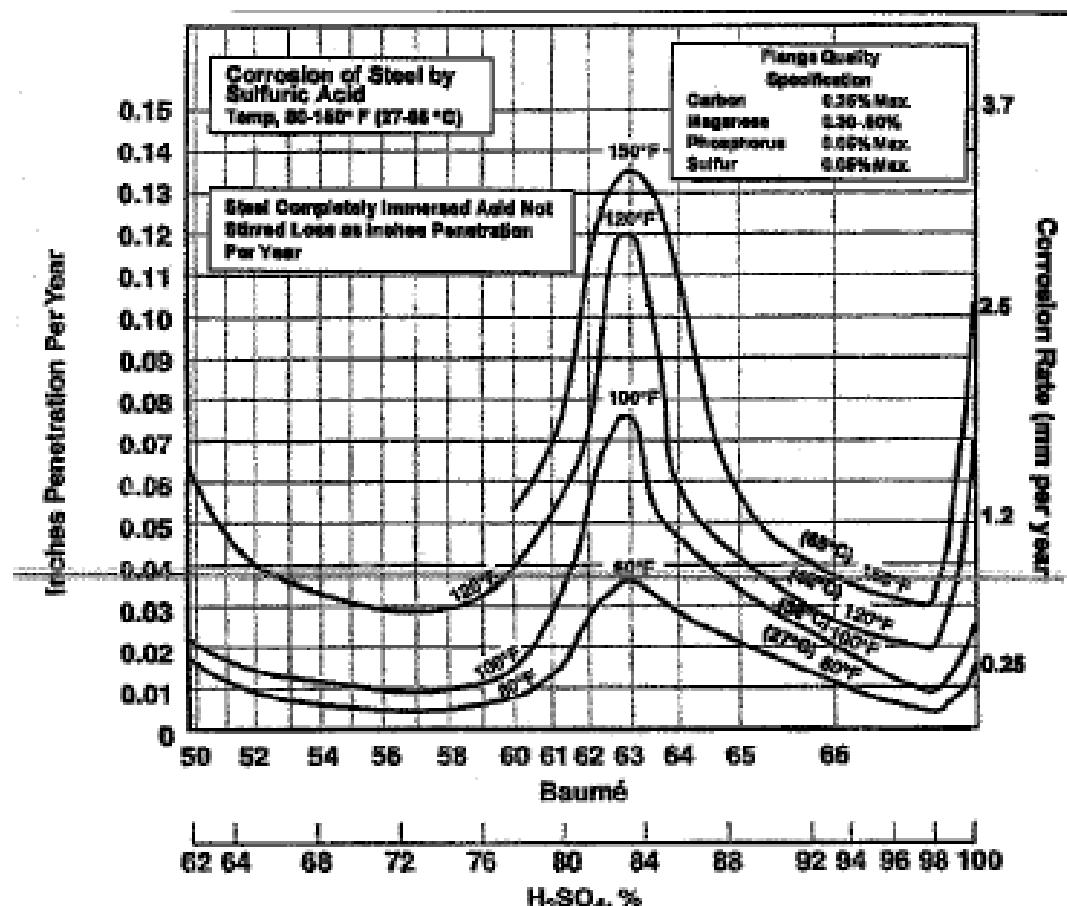


Acido solforico (H_2SO_4)

Le curve di corrosione raggiungono un minimo in corrispondenza dell'acido al 98 %, ma la velocità di corrosione aumenta per concentrazione superiore e inferiore



Analizzare l'acido !!!!

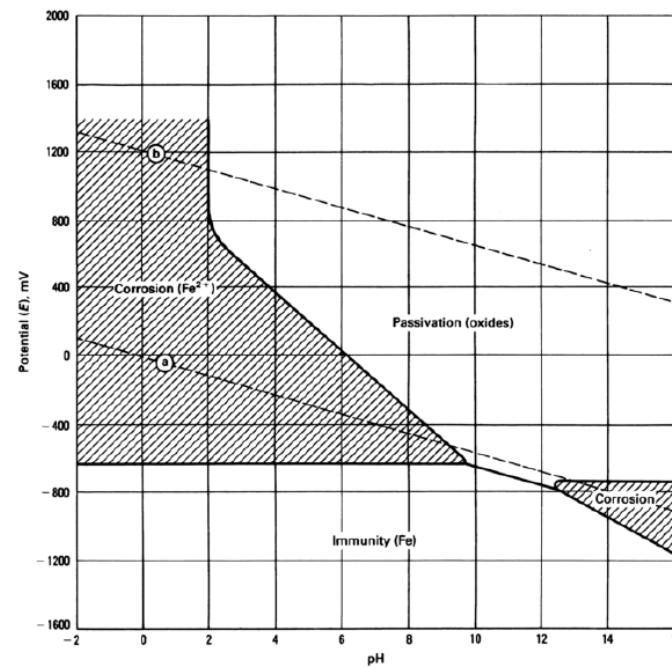
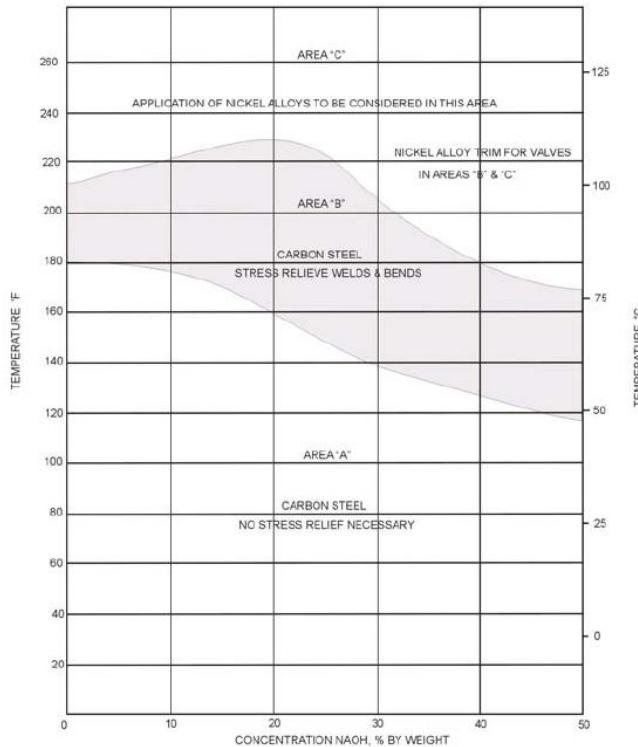


Soda (NaOH)

L'idrossido di sodio è utilizzato sovente per la **neutralizzazione** di composti acidi negli “stream” di processo.

A temperatura ambiente la soda non risulta corrosiva per l'acciaio al carbonio.

Per **T > 50°-80°C** (in funzione della concentrazione) l'acciaio al carbonio resiste alla corrosione ma deve essere sottoposto a **PWHT**.



Soda (NaOH)

La corrosione è spesso localizzata e associata a spessi e compatti depositi.

La soda innesca fenomeni di corrosione allorquando è in grado di **concentrarsi in corrispondenza di depositi** (impianto topping nella sezione di carica) o per effetto di eccessivo flusso di calore e **formazione di sacche di vapore** nei circuiti acqua di caldaia caratterizzate da certi trattamenti



Solventi amminici e neutralizzanti

- **Corrosione localizzata** possibile su **acciai al carbonio** in processi di trattamento gas (rimozione gas acidi mediante **MEA, DEA, MDEA**).
- La corrosione è funzione del **contenuto di gas acido**, della **temperatura**, della **velocità del fluido**, della presenza di eventuali **turbolenze** e del contenuto di **composti aggressivi** derivanti dalla degradazione delle ammine (**HSAS: Heat Stable Ammine Salts**).
- Problemi seri di corrosione si presentano per contenuti di **HSAS > 2%**.
- Potenziali problemi di tensocorrosione su acciai al carbonio non trattati termicamente dopo saldatura.
- Per applicazioni critiche (ribollitori, scambiatori di calore) si utilizzano acciai **inossidabili austenitici o al 12% di cromo**.

Corrosione ad alta temperatura

I fenomeni di corrosione ad alta temperatura in assenza di acqua condensata rappresentano una **seria problematica per la sicurezza degli impianti** di raffineria.

La stessa alta temperatura dei prodotti idrocarburici può comportare elevate probabilità di incendio ed esplosione qualora si dovesse realizzare una perdita di contenimento delle membrature.

Di contro, i fenomeni sono stati studiati in maniera approfondita e le **velocità di corrosione sono (quasi sempre) prevedibili in maniera affidabile**.



Fenomeni corrosivi ad alta temperatura

Corrosione da zolfo (corrosione sulfidica)

Corrosione da H_2S in presenza di idrogeno

Corrosione da acidi naftenici

Ossidazione a caldo

Corrosione da fumi di combustione

Corrosione da zolfo ad alta temperatura (sulfidica)

La corrosione ad alta temperatura (**T>260°C**) da zolfo si presenta sovente sugli acciai impiegati in apparecchiature per lavorazione di petrolio greggio o semilavorati contenenti **composti dello zolfo** (idrogeno solforato, mercaptani, polisolfuri, sulfuri e disolfuri alifatici, tiofeni, composti eterociclici che più si avvicinano al benzene).

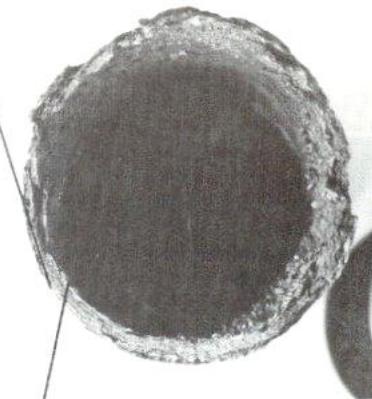
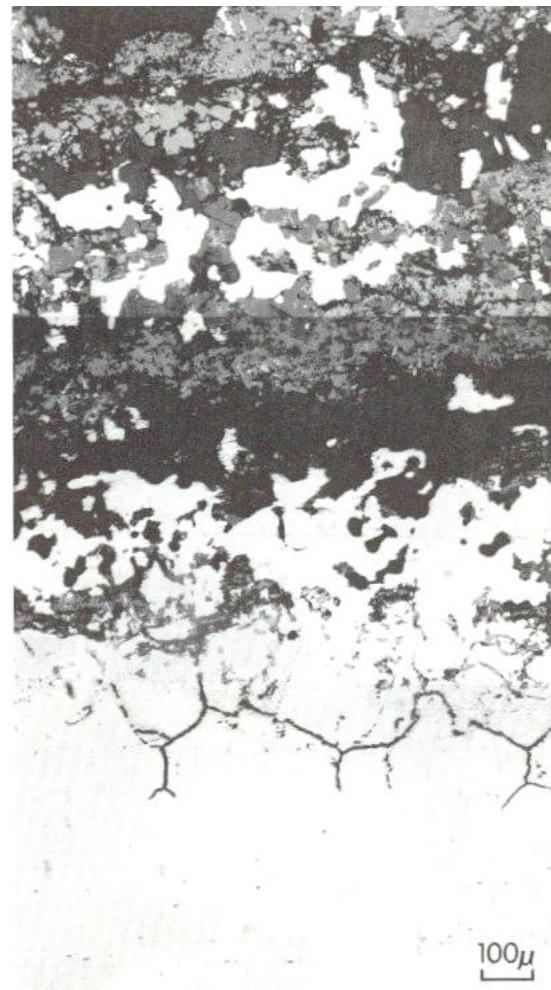
Il rateo di corrosione varia in funzione della quantità % di zolfo (e della tipologia dei composti) e comincia a diventare sensibile per **S > 0.6%** e **T> 260°C**, con un massimo a 370°- 425°C.

Il prodotto di corrosione è in prevalenza costituito da **scaglie di solfuro di ferro** e può essere accompagnato da presenza carbonio e materiali asfaltici.

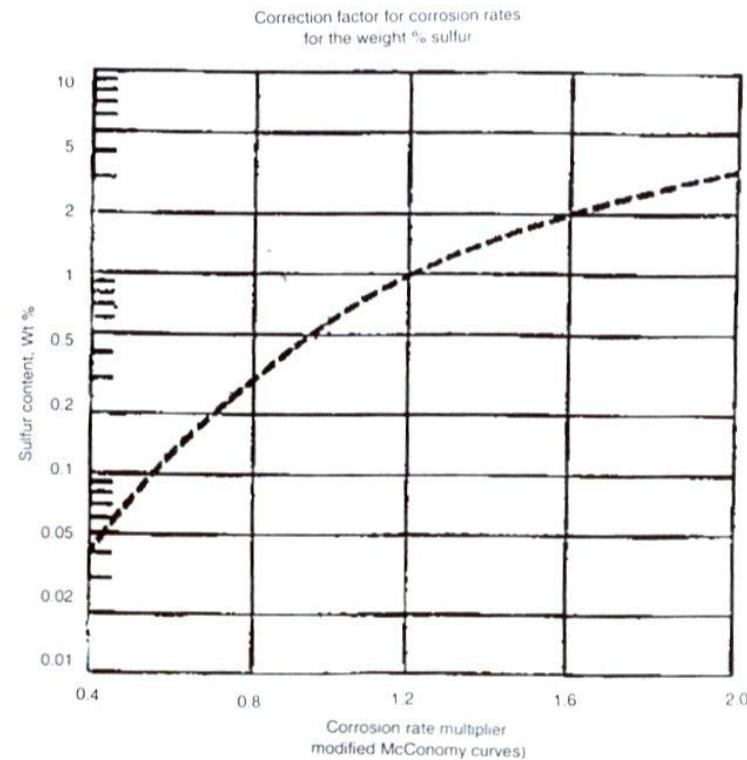
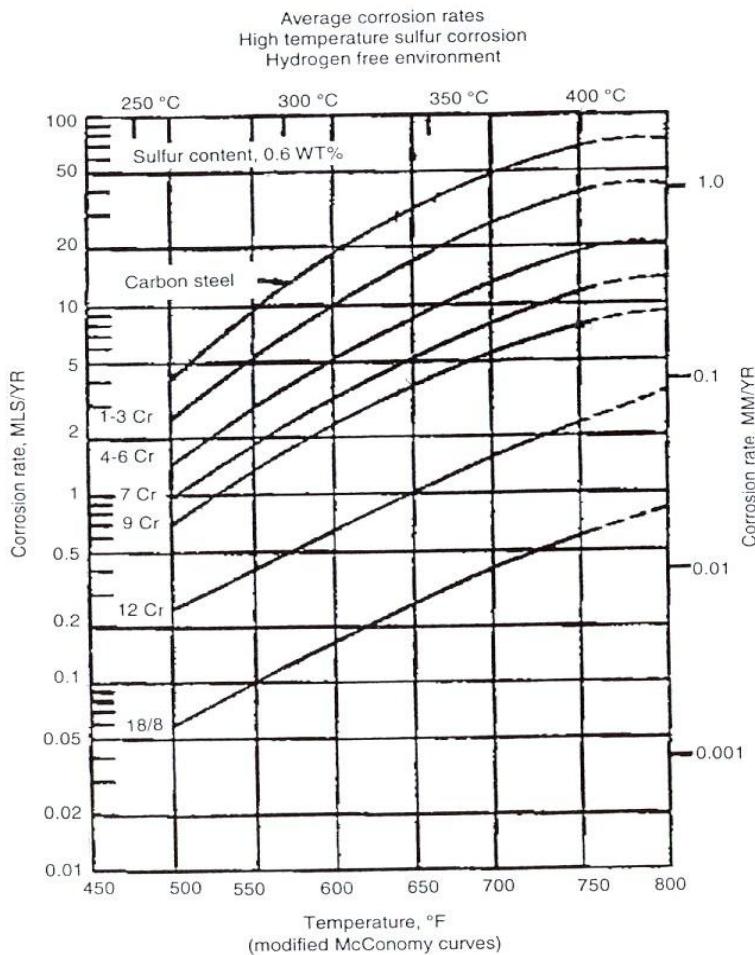
L'effetto meccanico (tensione di taglio sui prodotti di corrosione) di condizioni fluidodinamiche che conducono a turbolenza (**elevate velocità spaziali, vaporizzazione e instabilità di flusso**) catalizza il fenomeno anche per modesti contenuti di composti solforati (**in certi casi < 0.5% !!**).

Corrosione da zolfo ad alta temperatura

Il contenuto di **cromo** nell'acciaio conferisce resistenza a tale meccanismo di corrosione (**già apprezzabile per Cr=5%**)



Corrosione da zolfo ad alta temperatura



Non tengono conto della vaporizzazione e dell'effetto fluidodinamico !!!

Corrosione da $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ad alta temperatura

La presenza di idrogeno in una corrente che contiene H_2S ad elevata temperatura (**T > 260° C**) incrementa la severità del processo corrosivo per effetto della formazione di un film di solfuri che, in presenza di idrogeno, risulta meno protettivo.

La morfologia della corrosione si presenta come assottigliamento generalizzato del componente e spesse scaglie aderenti di solfuri.

Il fenomeno si attiva per
 $\text{H}_2\text{S} > 0.01 \% \text{ mol}$

La pressione totale non ha grande influenza tra 10 e 180 bar

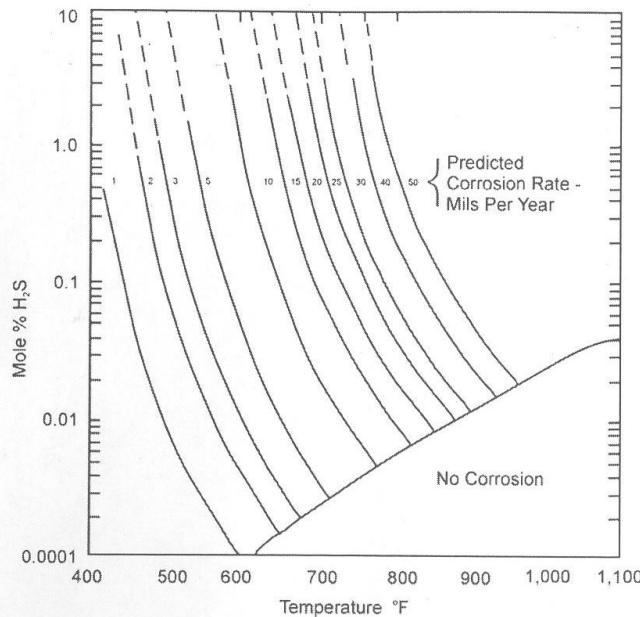


Figure 5-3 – Corrosion rate of carbon steel in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ service in a naphtha desulfurizer from the modified Couper-Gorman curves. (Ref. 1)

Il contenuto di **cromo** nell'acciaio conferisce resistenza a tale meccanismo di corrosione.

Tuttavia per avere adeguata affidabilità si deve ricorrere ad acciai della categoria degli in ossidabili (**Cr>9%**)

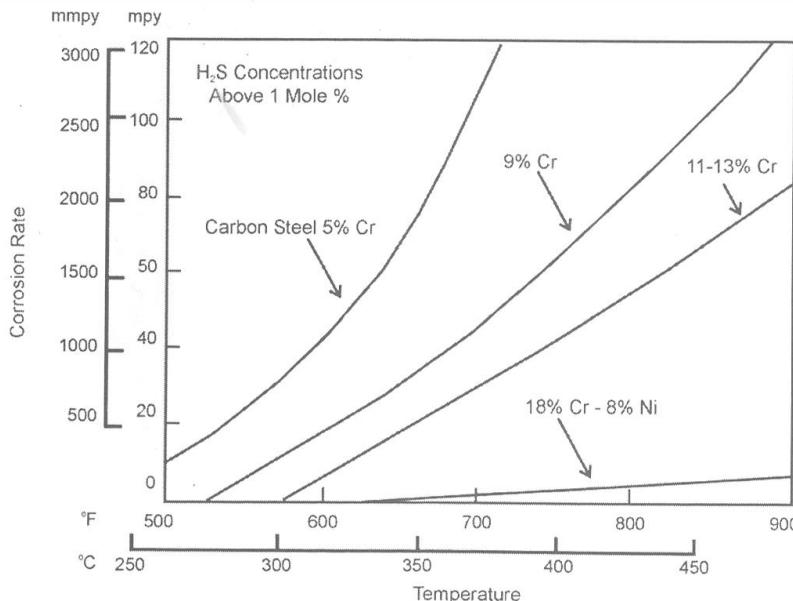


Figure 5-4 – Corrosion rate curves for various alloys in H₂/H₂S service. (Ref. 1)

Rate Factors vs. Chromium Content. (Ref. 2)

Alloy	Rate Factor
CS, C-0.5Mo	1
1 Cr-0.5Mo	0.96
2.25Cr-0.5Mo	0.91
5Cr-0.5Mo	0.80
7Cr-1Mo	0.74
9Cr-1Mo	0.68

Corrosione da acidi naftenici

- Tale corrosione si riscontra principalmente **per $T=180^{\circ}\div 370^{\circ}\text{C}$** in impianti di distillazione Topping e Vacuum e cracking termici.
- Gli acidi naftenici carbossilici (X-COOH dove X è un radicale cicloparraffinico) sono presenti nel grezzo. Il loro grado di acidità viene misurato con il **numero di neutralizzazione** (TAN) che indica la quantità, in mg, di KOH per neutralizzare 1 grammo di prodotto.
 - Valori di TAN compresi fra **0,5÷1** sono considerati leggermente corrosivi;
 - Valori **maggiori di 1 risultano critici** per gli acciai.
 - Questa corrosione è molto pronunciata nelle zone di **alta velocità di flusso o di turbolenza** (uscite dei serpentine dei forni, transfer-line) e nelle aree di condensazione di liquido (piatti).
 - La superficie metallica corrosa da acidi naftenici si presenta con **profonde scanalature**, simile ai fenomeni di erosione, con superficie pulita senza alcuna traccia del materiale asportato.
- Questi acidi sono in grado di corrodere l'acciaio C fino ad un rateo di 20 mm/year. In alcuni casi acciai con **2-1/4 Cr e 5 Cr** impiegati sui tubi dei forni hanno dato buoni risultati. Acciai inossidabili 12Cr si comportano peggio degli acciai a basso contenuto di cromo. Gli **acciai più resistenti a tali acidi sono acciai tipo 316** (16-12-2 Cr,Ni,Mo) e, **per condizioni molto severe, il tipo 317** (18-13-3 Cr,Ni,Mo)

Corrosione da acidi naftenici

L'entità della corrosione non è sempre facilmente prevedibile essendo assai correlata alle **condizioni fluidodinamiche, alla tipologia degli acidi e al contenuto di zolfo** della corrente.

La formazione di uno strato di solfuri di ferro in qualche modo passiva il materiale.

Per grezzi “sweet” ($S < 0.5\% \text{ wt}$) si può avere corrosione anche per **TAN intorno a 0.5 mg KOH/g !!!**

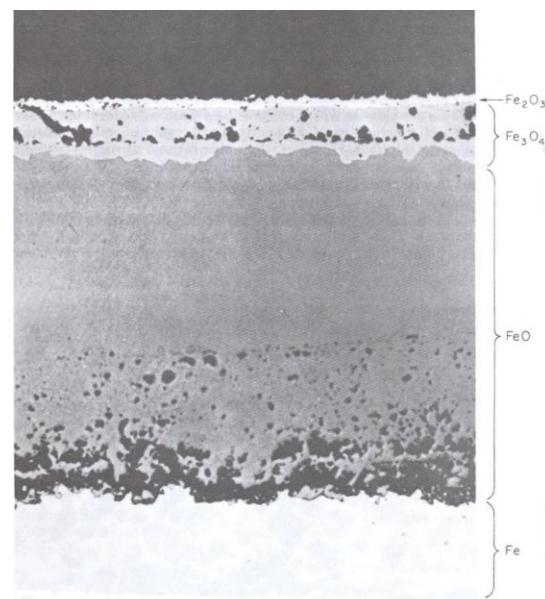
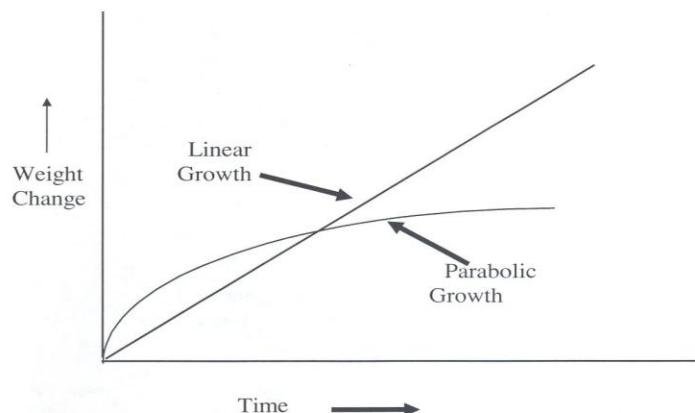


Ossidazione a caldo

Molti metalli reagiscono con **l'ossigeno ad alta temperatura**. Quando un metallo è “ossidato” ad alta temperatura, tende a formare sulla sua superficie un **ossido** che può agire da **barriera** tra il substrato e l'ambiente esterno

Lo strato di ossido formato ad alta temperatura può esercitare funzione protettiva se

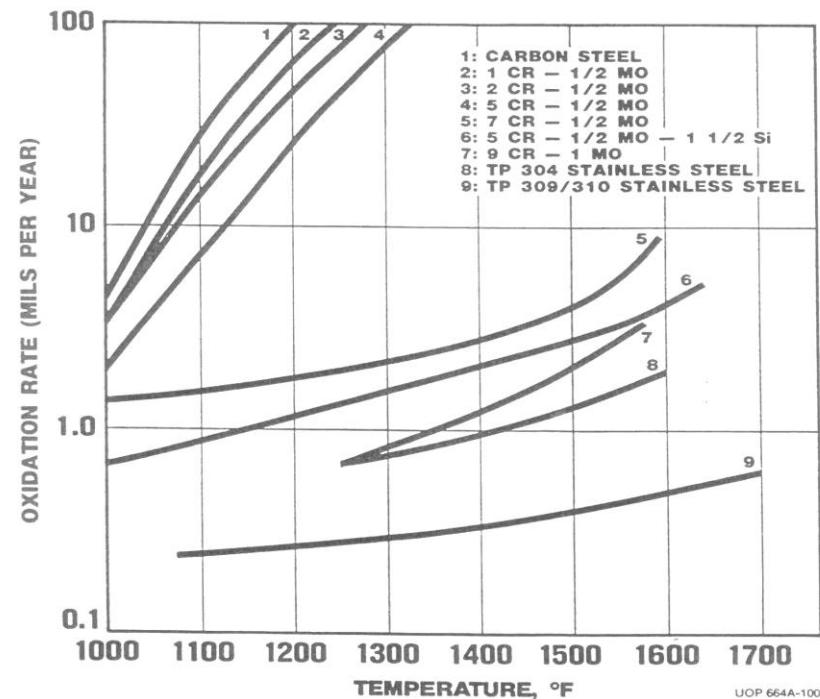
- è **fisicamente stabile**;
- mantiene una certa **integrità meccanica**;
- è **aderente** al substrato;
- è caratterizzato da una **lenta cinetica di crescita** (parabolica);
- possiede **bassa volatilità**.



L'aggiunta di cromo (e anche Si, Al, Ti e Nb) nella lega induce un progressivo decremento della velocità di ossidazione ad alta temperatura.

La presenza di **zolfo** nel gas ad alta T può incrementare la formazione di scaglie incrementando la corrosione, soprattutto in materiali ad alto nichel (acciai resistenti al calore e leghe a base nichel).

Alloy	Temperature
Carbon steel	1050°F (565°C)
Carbon-1/2 Mo	1050°F (565°C)
1-1/4 Cr-1/2 Mo	1100°F (593°C)
2-1/4 Cr-1 Mo	1175°F (635°C)
5 Cr-1/2 Mo	1200°F (648°C)
7 Cr-1/2 Mo	1250°F (677°C)
9 Cr-1 Mo	1300°F (704°C)
Type 410 stainless steel	1500°F (816°C)
Types 304, 321, and 347 stainless steel	1600°F (871°C)
Types 316 and 317 stainless steel	1600°F (871°C)
Type 309 stainless steel	2000°F (1093°C)
Type 310 stainless steel	2100°F (1149°C)
Monel 400	1000°F (538°C)
Inconel 625	2000°F (1093°C)
Incoloy 825	2000°F (1093°C)
Hastelloy B-2	1400°F (760°C)
Hastelloy C-4 and C-276	1800°F (982°C)



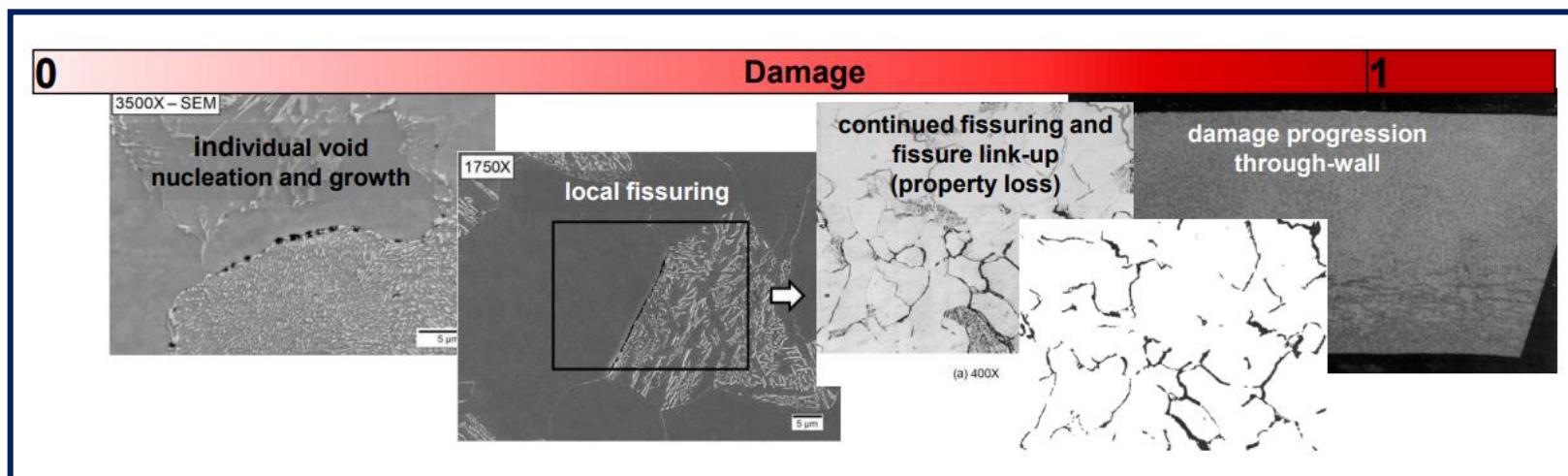
UOP 664A-100

Attacco da idrogeno ad alta temperatura (HTHA)

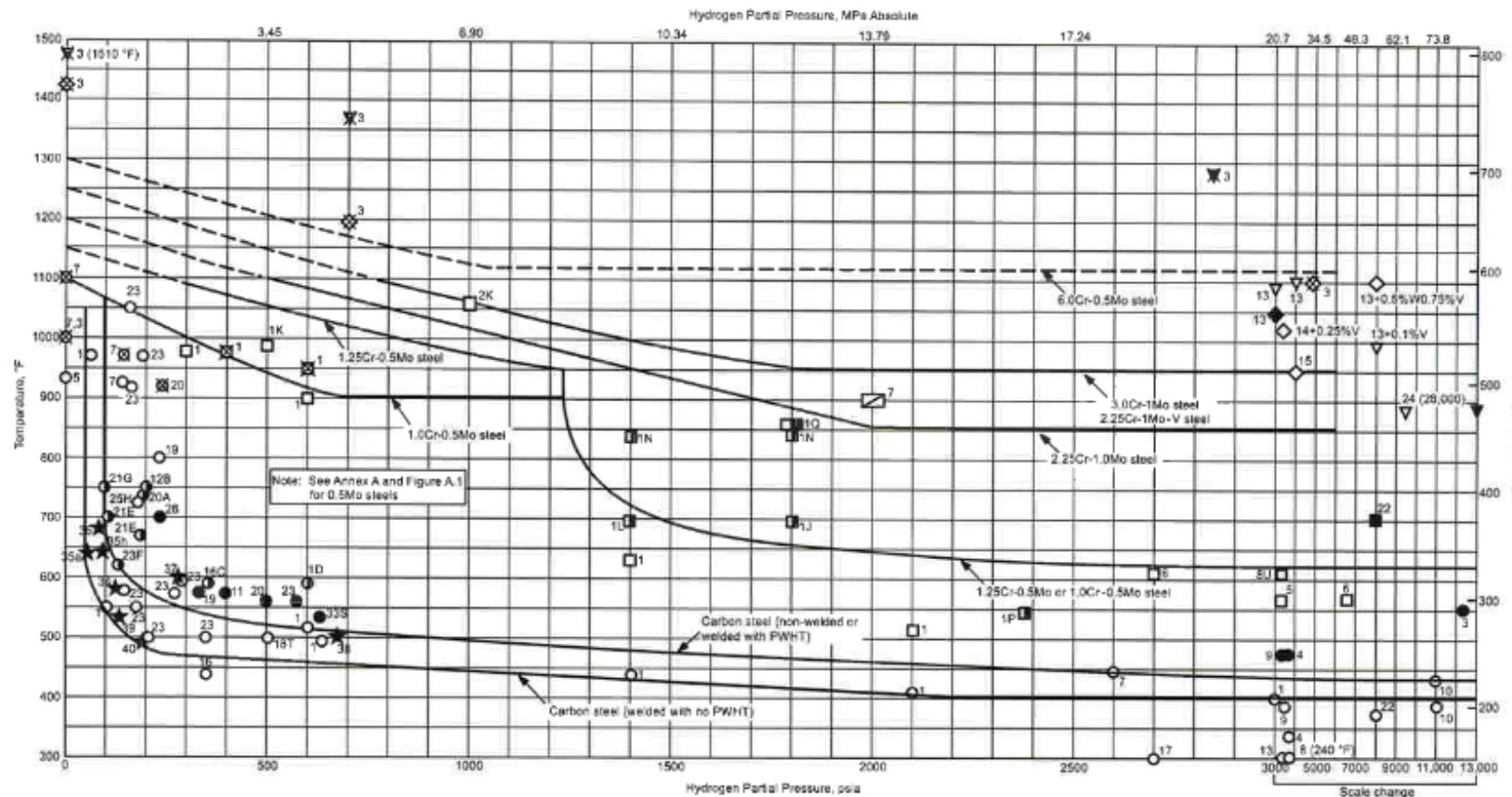
Ad **alta temperatura ($> 230^{\circ}\text{C}$)** l'idrogeno atomico (**H**) è in grado di penetrare nell'acciaio e diffondere "riducendo" eventuali carburi di ferro e/o **reagendo con il carbonio** ($\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_4$) con formazione di metano e conseguente:

- **decarburazione** per deplezione del carbonio e riduzione delle caratteristiche meccaniche;
- formazione di **microcricche** indotte dalla formazione di metano nell'acciaio che non può diffondere.

L'aggiunta nell'acciaio di **elementi carburigeni** quali **Cr e Mo**, che formano **carburi stabili** e, pertanto, limitano il C disponibile, diminuisce la suscettibilità (acciai al Cr-Mo).



Attacco da idrogeno ad alta temperatura- API 941



NOTE 1 The limits described by these curves are based on service experience originally collected by G.A. Nelson and on additional information gathered by or made available to API.

NOTE 2 Austenitic stainless steels are generally not decarburized in hydrogen at any temperature or hydrogen pressure.

NOTE 3 The limits described by these curves are based on experience with cast steel as well as annealed and normalized steels at stress levels defined by Section VIII, Division 1, of the ASME Code. See 5.3 and 5.4 in text for additional information.

NOTE 4 Several failures of 1.25Cr-1Mo steel have been reported in the satisfactory region. See Annex B for details.

NOTE 5 The inclusion of the 2.25Cr-1Mo-V class of steels is based on 10,000-hr laboratory tests where these alloys were at least equal to the 3Cr-1Mo steel. See Reference [22] listed in the Bibliography.

Copyright © 1987 by G.A. Nelson. Production rights granted by author to API.
This figure was revised by API in 1969, 1983, 1990, 1996, and 2015.

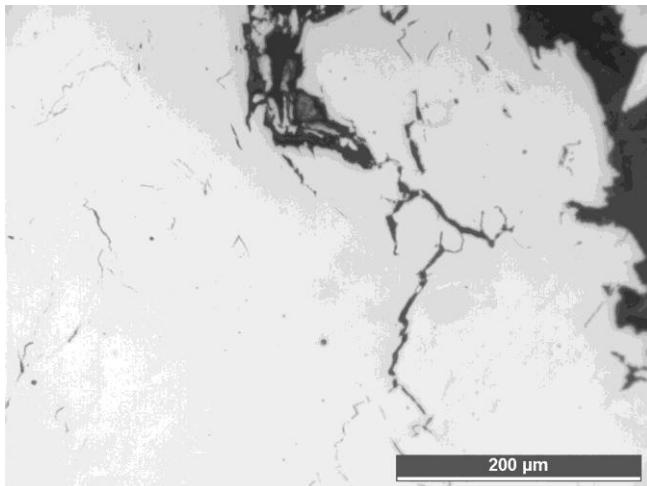
Figure 1—Operating Limits for Steels in Hydrogen Service to Avoid High Temperature Hydrogen Attack

Attacco da idrogeno ad alta temperatura- API 941

L'attacco da idrogeno ad alta temperatura è preceduto da un **periodo di incubazione** nel corso del quale il danno non è evidenziabile mediante tecniche ispettive.

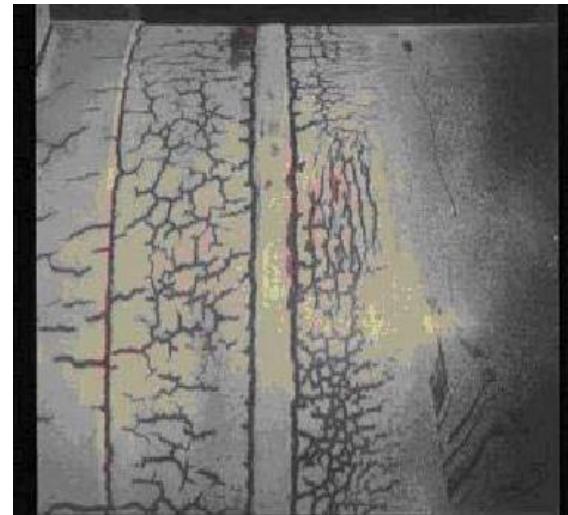
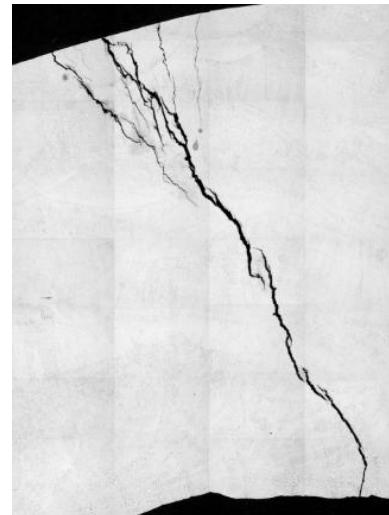
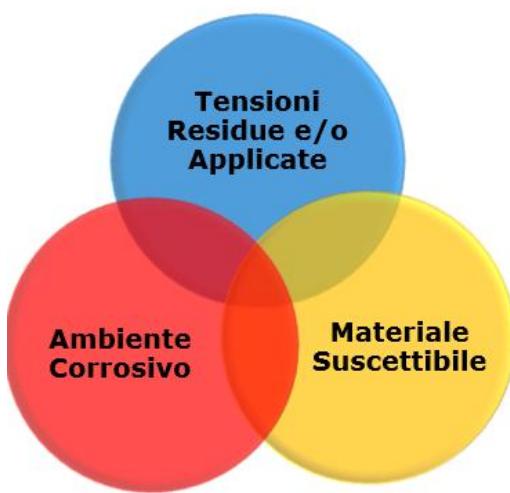
Particolarmente critico è l'acciaio con 0.5 Mo in quanto ha manifestato problemi in esercizio su componenti progettati con le vecchie curve di Nelson (nell'attuale revisione lo 0.5 Mo è stato eliminato e considerato come CS).

I **giunti saldati** sono particolarmente suscettibili ad accumulare danno (**tensioni residue e carburi a differente struttura**) soprattutto se eserciti allo stato **as-welded**.



LA TENSOCORROSIONE - SCC

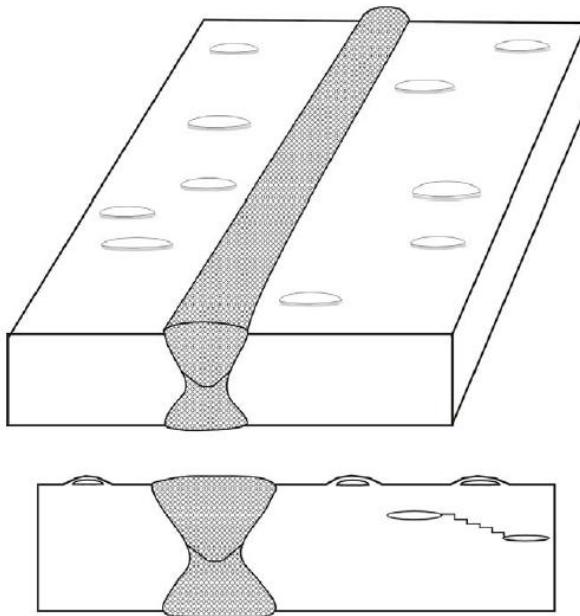
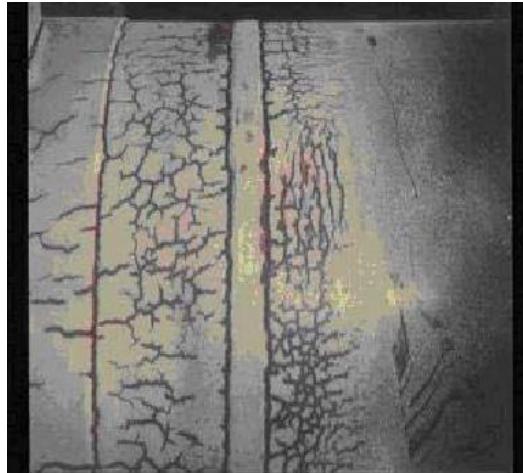
- Fenomeno di rottura per **azione combinata tensione-ambiente corrosivo**.
- Ambienti corrosivi specifici per ogni tipo di lega.
 - Se conosco l'ambiente di esercizio..
 - Se conosco la lega...
 - Posso prevedere il fenomeno?



Tensocorrosione

Negli impianti di Raffineria, i principali fenomeni di tenso-corrosione che è possibile riscontrare sono

- Tensocorrosione da **cloruri**.
- Tensocorrosione **alcalina**
- Tensocorrosione da **carbonati**
- Tensocorrosione da **acidi politionici**
- Tensocorrosione da **ammoniaca**
- **H_2S umido**



Cloruri + acciaio inossidabile austenitico

La tensocorrosione da cloruri è di sicuro il più **frequente meccanismo di tensocorrosione** per gli acciai **inossidabili austenitici**.

La tensocorrosione è in grado di innescarsi anche in presenza di **tracce di cloruri**, per **temperature al di sopra di 50°C** più facilmente **per bassi valori di pH o in presenza di ossigeno dissolto**.

Maggiori tensioni e più alte % di ossigeno favoriscono la rottura anche per modesti contenuti di cloruri

I cloruri sono sovente introdotti negli “stream” di processo attraverso il vapore di stripaggio, acqua di processo o acqua di raffreddamento.

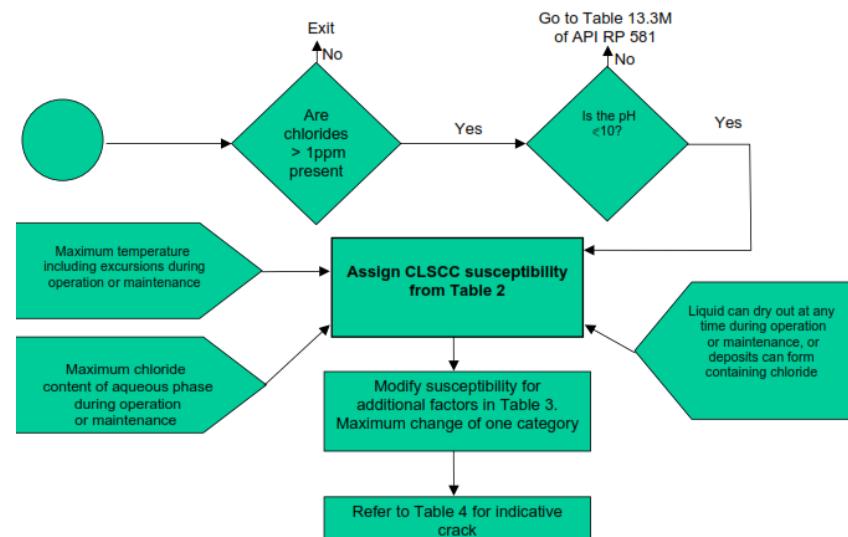
La rottura è sovente transgranulare, può essere intergranulare su materiali sensibilizzati.



Esempio - CI-SCC su acciai inox austenitici

Temperature, °C	Chloride concentration, ppm					Drying out / deposition
	1 to 10	11 to 100	101 to 1000	>1000		
10 to 38	Low	Low	Low	Medium		High
>38 to 66	Low	Medium	Medium	High		High
>66 to 93	Medium	Medium	High	High		High
>93 to 149	Medium	High	High	High		High

Note: The pH, temperature, chloride concentration and drying out/deposition rankings should be based on the worst-case scenario including up-set conditions and short-term excursions during operation, shut down, or maintenance.



Susceptibility category	Crack growth rate,	
	mm.yr ⁻¹	m.s ⁻¹
Low	0.6	1.8×10^{-11}
Medium	>0.6 and <30	> 1.8×10^{-11} and < 10^{-9}
High	>30	> 10^{-9}

Esempio - CI-SCC su acciai inox austenitici

- Utilizzo acqua di lavaggio su superfici esterne di tubazioni di acciaio inossidabile del tipo AISI 347

Nell'acqua...

Analisi	U. d.m.	ACQUA DI LAVAGGIO
1		Note sul campione : Acqua ANTINCENDIO
2		Allegati:
3	ALCALINIT(M.(X0500)	ppm 270
4	CONDUCIB. ELETTRICA(X1500)	*
5	PH(X1600)	NONE 8,1
6	DUREZZA TOTALE(X0100)	ppm 215
7	SOLFURI(X3600)	mg/l 1
8	AZOTO AMMONIACALE(X3300)	mg/l -
9	IONECLORURO (NaCl)(CL100)	ppm 347
10	FERRO TOT.(X1701)	mg/l -
11	IONE MAGNESIO(MG100)	mg/kg 20
12	CALCIO(CAL01)	mg/kg 41
13	SODIO(SOD00)	ppm 425



Nei depositi...

RISULTATI ANALITICI

PROVA ANALITICA	UNITA DI MISURA	VALORE	METODICA
Cloruri	mg/kg	2300	UNI EN 13468

Tensocorrosione alcalina (ASCC)

La **tensocorrosione alcalina** è un meccanismo di SCC che si presenta tipicamente su acciai al carbonio e bassolegati sottoposti a tensione e ad ambienti

- caustici ($T > 65^{\circ}\text{C}$)
- con ammine ($T > 25^{\circ}\text{C}$)
- con carbonati ($T > 35^{\circ}\text{ C}$)

Il **fattore tensione è assai importante** nella tensocorrosione alcalina e sovente si richiede un PWHT delle saldature per prevenire in danno.

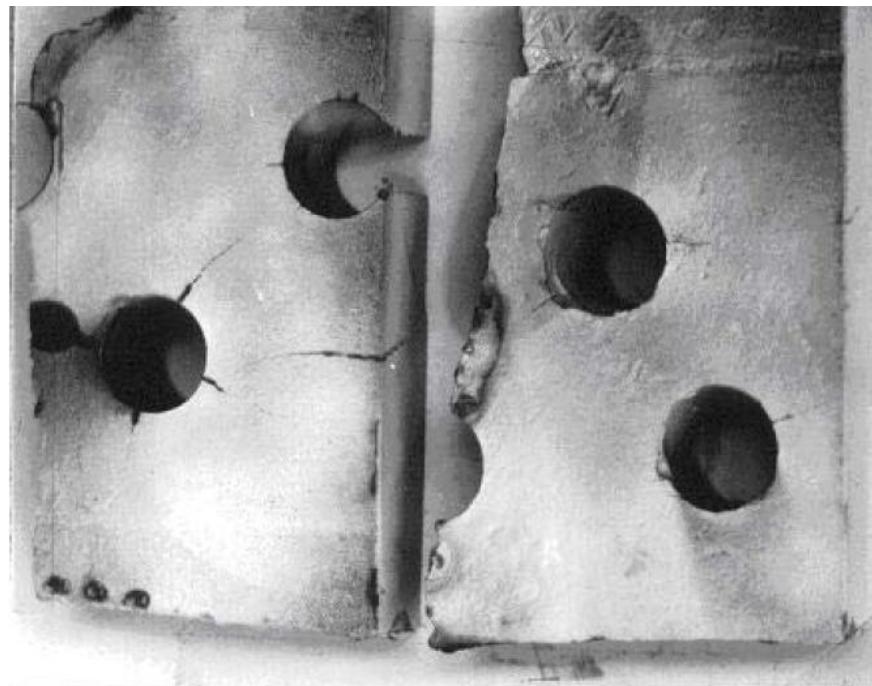
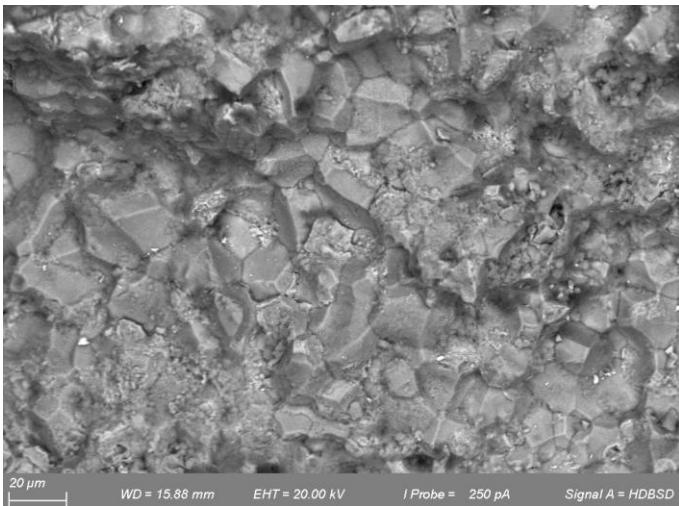
Come per la CISCC anche la ASCC è critica in condizioni alternate di bagnato/asciutto (**evaporazione/condensazione → concentrazione**), **ma non richiede la presenza di O_2**

La soda è utilizzata in raffineria sovente per neutralizzare composti acidi.

- Non da SCC su acciai al carbonio per $T < 65^{\circ}\text{C}$.
- Tra 65° e 95°C l'acciaio al carbonio deve essere trattato termicamente.
- Per T maggiori si deve ricorrere a leghe di nichel (nickel 200).

Tensocorrosione alcalina (ASCC)

La rottura è tipicamente **intergranulare**, di aspetto **fragile** e accompagnata da notevole presenza di **ossidi**.



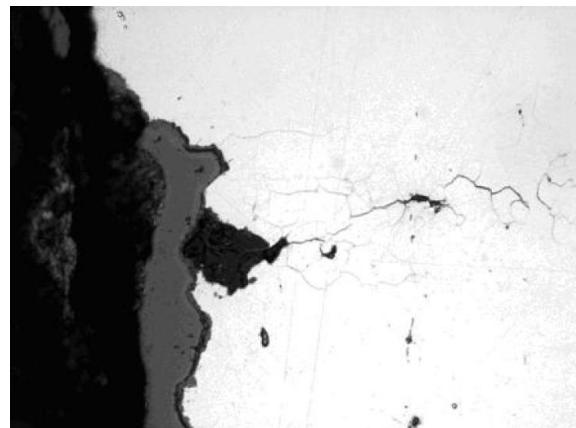
Tensocorrosione alcalina (ASCC)

Negli impianti di raffineria si possono realizzare le seguenti situazioni in cui la **tensocorrosione caustica** può “attivarsi”.

- Tracce di NaOH possono concentrarsi in certe situazioni particolari (eccessivo flusso termico, depositi, interstizi) in corrispondenza **dell'acqua di caldaia** inducendo SCC e corrosione su tubi di caldaia
- La soda può concentrarsi a valle **dell'iniezione negli impianti topping** (usualmente usata soda al 3÷6% wt in soluzione) in corrispondenza di depositi e zone poco veicolate

La **tensocorrosione da ammine** si presenta in presenza di solventi amminici (MEA, DEA, MDEA) su saldature non trattate termicamente; sebbene il fenomeno sia critico per $T > 65^\circ \text{ C}$ la tendenza è quella di realizzare il PWHT su tutte le saldature.

La **tensocorrosione da carbonati** si manifesta in condizioni alcaline in presenza di carbonati in acqua (CO_3^{2-}); è tipica delle sezioni di recupero gas dell'FCC dove i carbonati si originano dalla CO_2 prodotta nell'unità e, in sinergia con l'idrogeno solforato, inducono rotture.



Esempio - SCC da carbonati

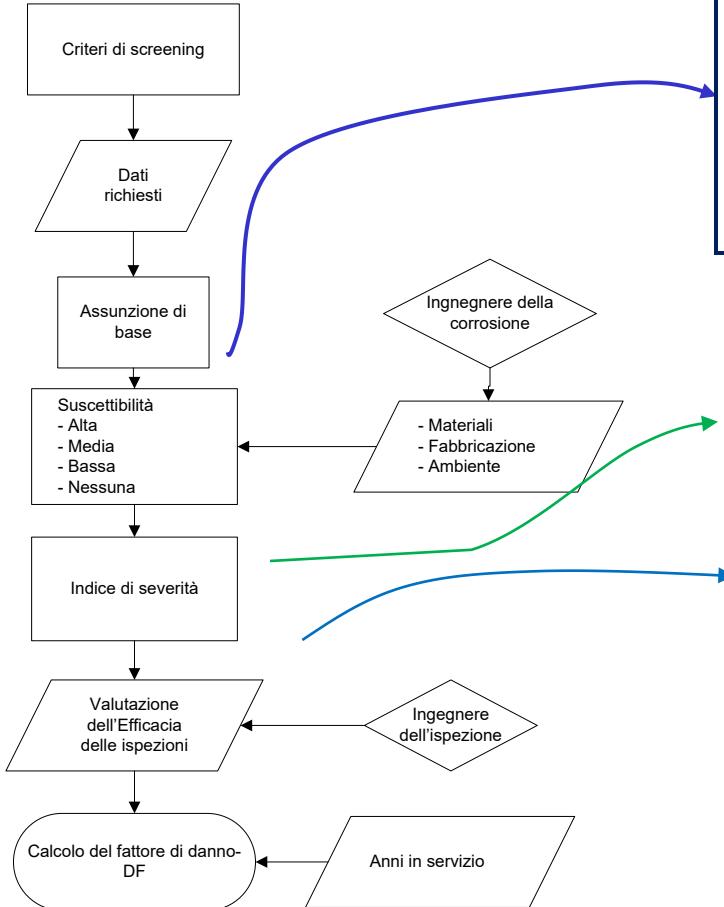


Table 10.2 – Susceptibility to Cracking – ACSCC			
pH of Water	Susceptibility to Cracking as a Function of CO_3 Concentration in Water ¹⁾		
	PWHT, possible cold working		No PWHT, possible cold working
	CO_3 All Concentrations	$\text{CO}_3 < 100 \text{ ppm}$	$\text{CO}_3 \geq 100 \text{ ppm}$
< 7.5	None	None	None
≥ 7.5 to 8.0	None	Low	Medium
≥ 8.0 to 9.0	None	Low	High
≥ 9.0	None	High	High

Note 1: Traditional alkalinity titration methods (P,M alkalinity) are not effective for measurement of CO_3 in sour water.



Susceptibility from Damage Supplements	Severity Index							
	Caustic	Amine	Carbonate	SSC, HSC-HF	HIC/SOHIC	CI SCC	PTA	Other
High	5000	1000	1000	100	100	5000	5000	1000
Medium	500	100	100	10	10	500	500	100
Low	50	10	10	1	1	50	50	10
None	1	1	1	1	1	1	1	1



SCC Damage Factors – All SCC Mechanisms												
E	Inspection Effectiveness											
	1 Inspection				2 Inspections				3 Inspections			
D	C	B	A	D	C	B	A	D	C	B	A	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	10	8	3	1	1	6	2	1	1	4	1	1
50	50	40	17	5	3	30	10	2	1	20	5	1
100	100	80	33	10	5	60	20	4	1	40	10	2
500	500	400	170	50	25	300	100	20	5	200	50	8
1000	1000	800	330	100	50	600	200	40	10	400	100	16
5000	5000	4000	1670	500	250	3000	1000	250	50	2000	500	80

Tensocorrosione da acidi politionici (PTA SCC)

La tensocorrosione da acidi politionici ($H_2S_nO_6$) è una forma di danneggiamento che si realizza prevalentemente nel corso delle fasi di **fermata degli impianti quando aria e umidità**, a contatto con la normale patina di solfuri presente sui materiali, formano **acidi contenenti zolfo (politionici)**.

Tali composti sono in grado di indurre cracking su materiali **“sensibilizzati”** per precipitazioni a bordo grano in presenza di tensioni (residue di saldatura o da deformazioni a freddo).

La velocità di propagazione può essere assai rilevante.

Deve essere presente una combinazione di fattori correlati ai materiali, alle tensioni e all'ambiente.

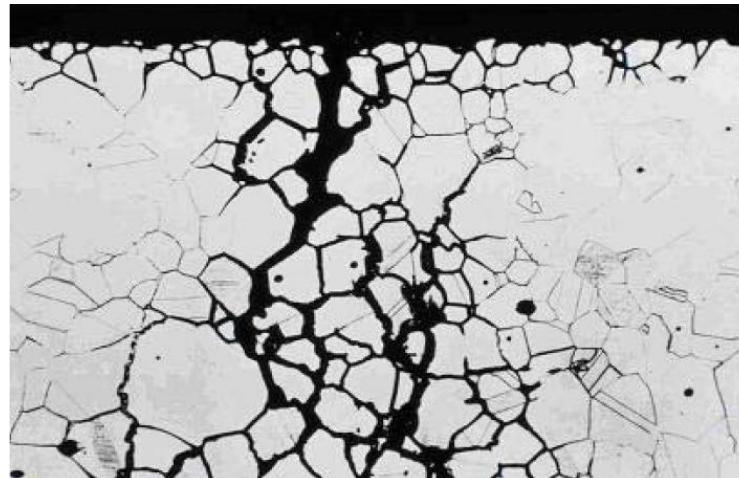
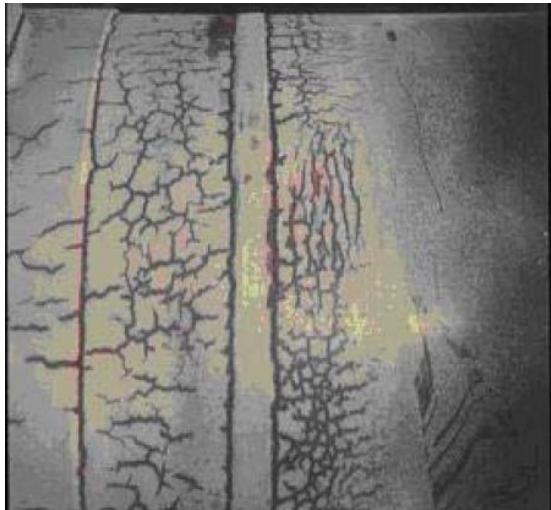
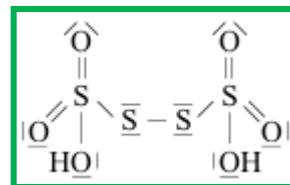
- **Ambiente:** i solfuri a contatto con O₂ e acqua formano acidi politionici; i film prodotti in ambiente riducente negli impianti di desolforazione sono più reattivi.
- **Materiale:** i materiali suscettibili sono soprattutto acciai inossidabili austenitici (304, 316, 321) allo stato sensibilizzato (eserciti o lavorati ad alta temperatura), anche leghe di nichel tipo 600 e 800 possono essere soggette a cracking.
- **Tensione**

Tensocorrosione da acidi politionici (PTA SCC)

Allo scopo di limitare l'insorgenza del danno è necessario, in fase di fermata adottare metodologie volte a **neutralizzare gli acidi nelle sezioni critiche** (calde e in acciaio inox) o **limitare in contatto con aria**

NACE RP0170

- Lavaggio con **carbonato di sodio** (eventualmente addizionato con nitrato per inibire la tensocorrosione da cloruri)
- Inertizzazione in ambiente **azoto**.



Tensocorrosione da acidi politionici (PTA SCC)

Per gli acciai austenitici eserciti in ambienti che possono indurre PTA SCC possono essere applicate alcune regole generali.

- **304L/316L**: usati su componenti saldati fino a temperature di esercizio pari a 370°C
- **321**: usato su componenti saldati fino a temperature di esercizio pari a 415°C (p.e linee)
- **347**: usato su componenti saldati fino a temperature di esercizio pari a 455°C (p.e. tubi forno)

Gli acciai stabilizzati devono essere forniti allo stato “stabilizzato” (900°C per 2h)

Talvolta può essere richiesto un PWHT di stabilizzazione.

Danneggiamenti da idrogeno solforato e acqua

Fenomeni di corrosione dell'acciaio al carbonio e basso-legato in ambienti H_2S umido possono indurre diversi tipi di **danneggiamenti da idrogeno**



Blistering

Hydrogen Induced Cracking (HIC)

Sulfide Stress Cracking (SSC)

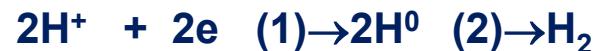
Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC)

1.3.5.1 Some environmental conditions known to cause SSC are those containing free water (in liquid phase) and:

- (a) >50 ppmw dissolved H_2S in the free water, or
- (b) free water pH <4 and some dissolved H_2S present, or
- (c) free water pH >7.6 and 20 ppmw dissolved hydrogen cyanide (HCN) in the water and some dissolved H_2S present, or
- (d) >0.0003 MPa absolute (0.05 psia) partial pressure H_2S in the gas in processes with a gas phase.

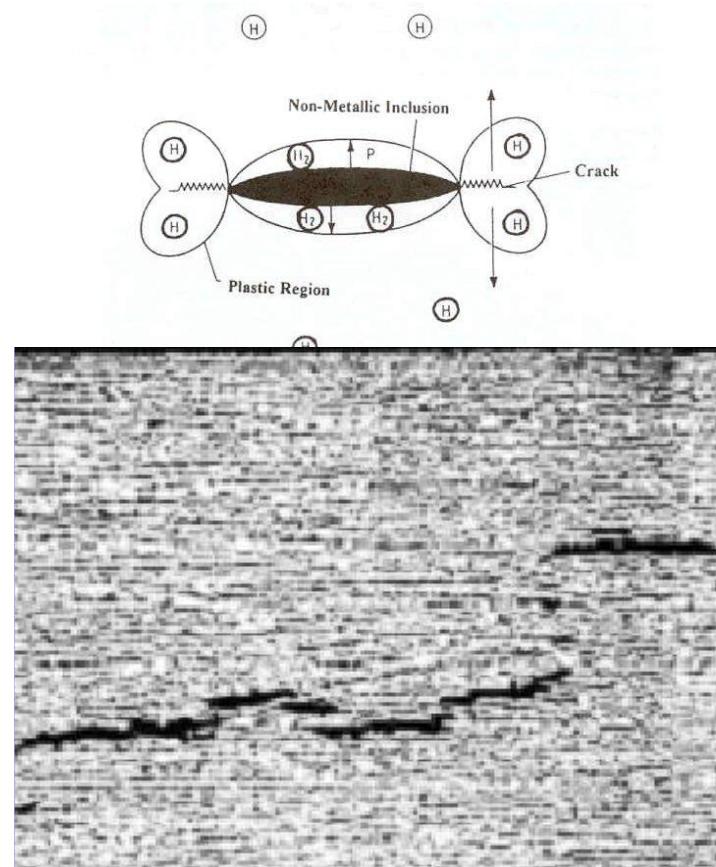
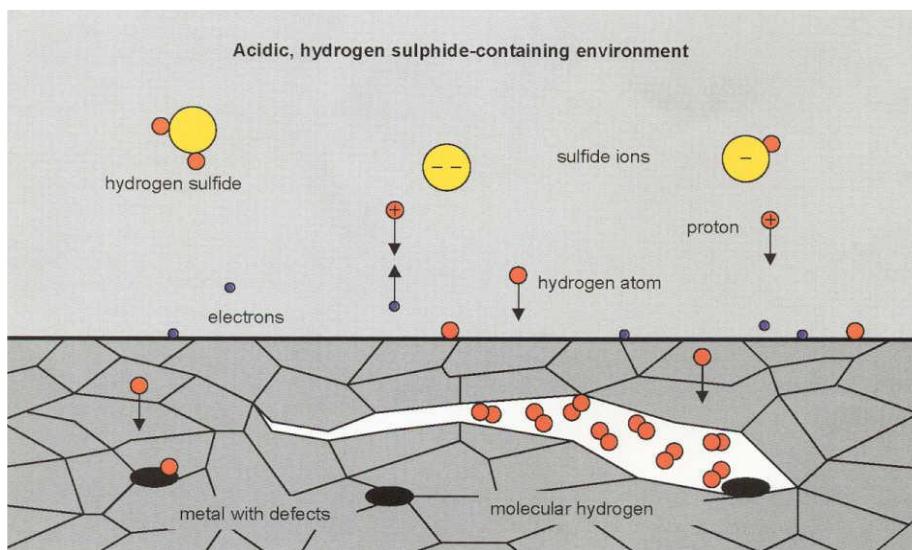
1.3.5.1.1 The high-pH sour environments differentiate refinery sour service from the oil and gas production sour environments covered by NACE Standard MR0175, because many wet sour streams in production also contain carbon dioxide and hence exhibit a lower pH. Another major difference is that chloride ion concentrations tend to be significantly lower in refinery sour services than in oil production sour services.

Hydrogen Induced Cracking

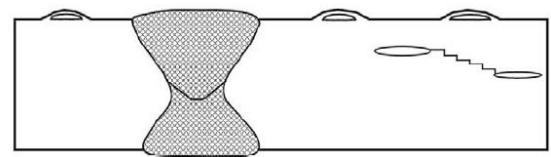
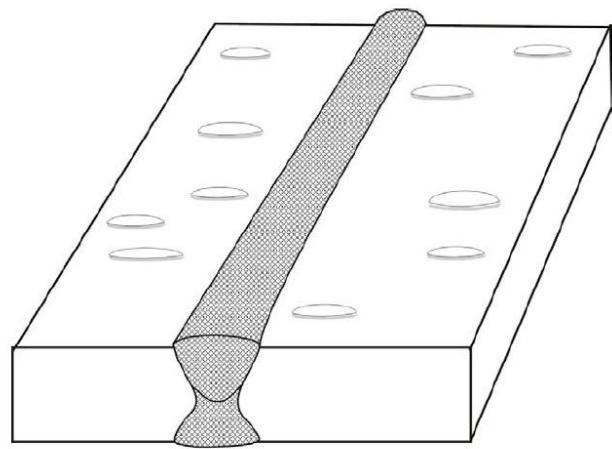
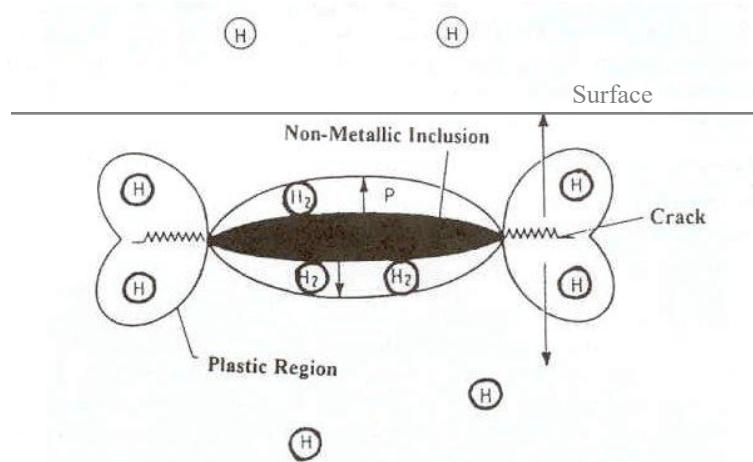
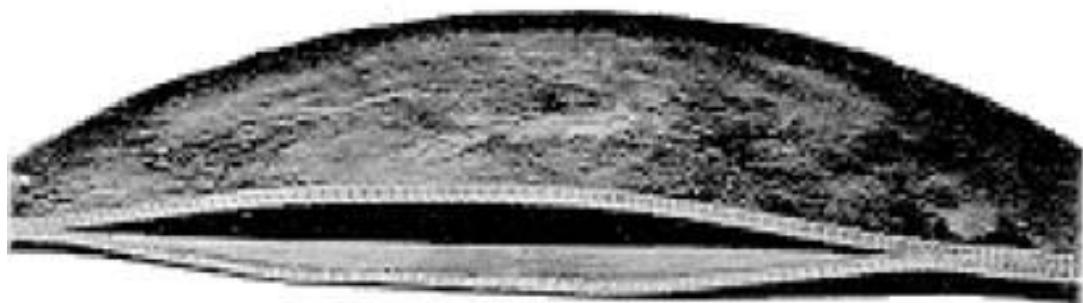


Se la reazione (2) è lenta H^0 entra nel metallo formando gas H_2

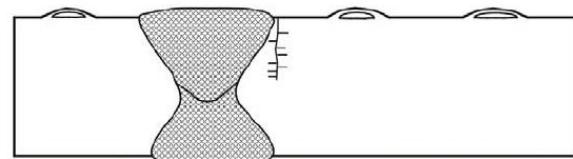
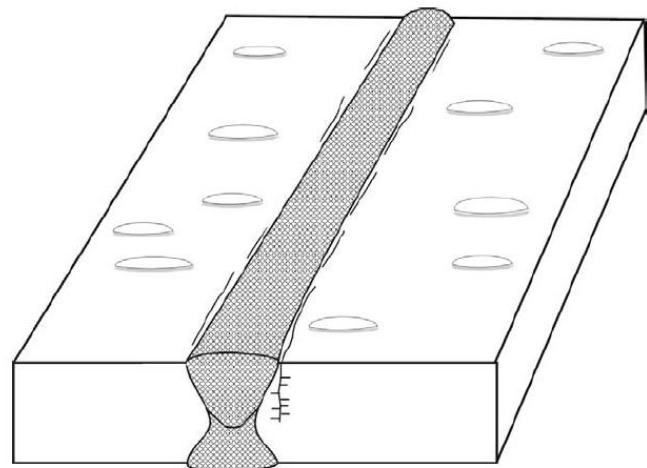
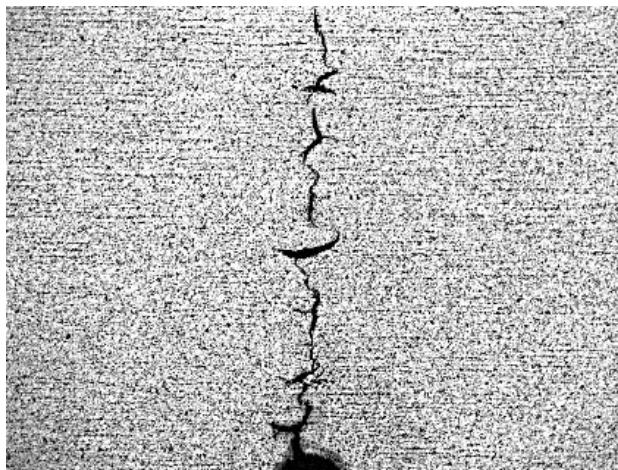
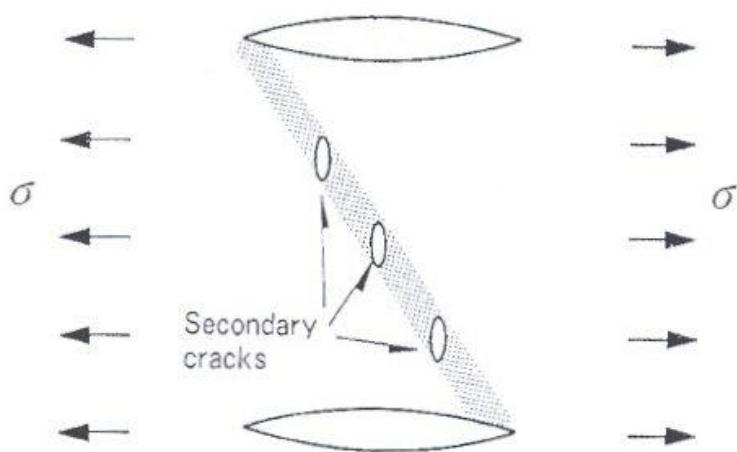
Contaminati quali Bi, Pb, S, Te, Se, e As inibiscono la formazione di H_2 sulla superficie del metallo.



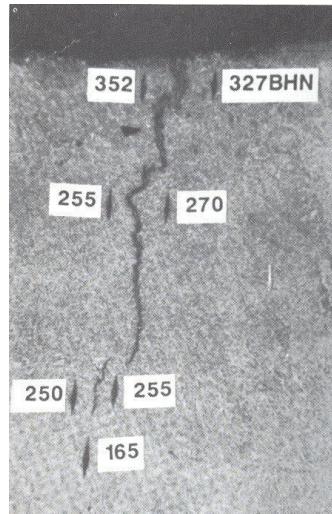
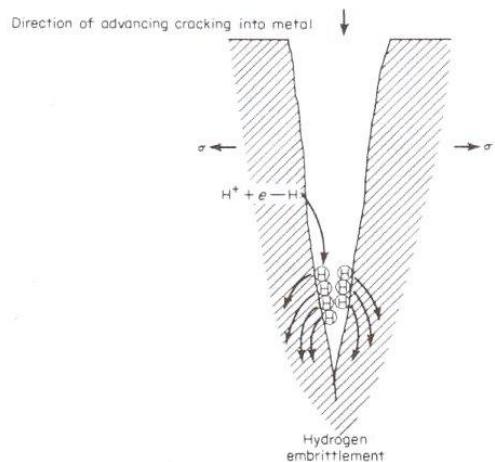
Blistering



Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking



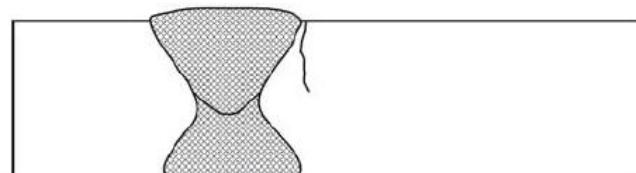
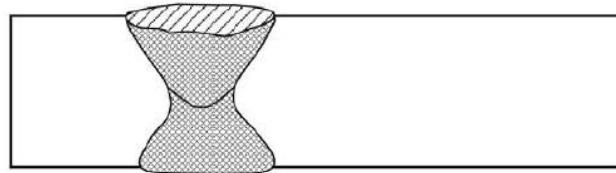
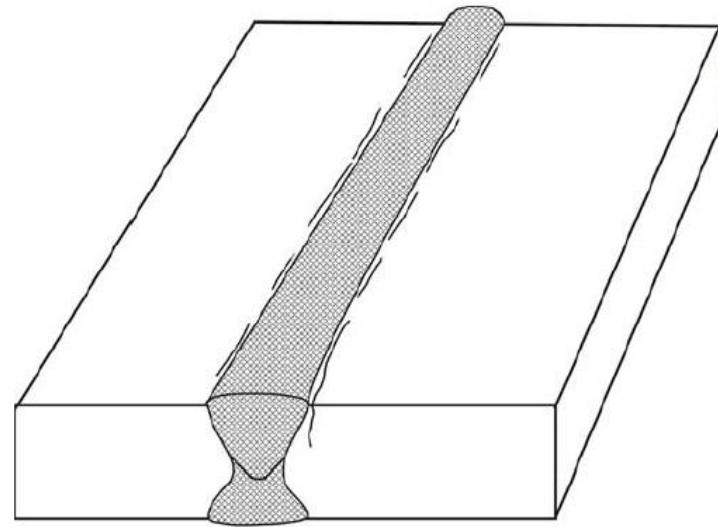
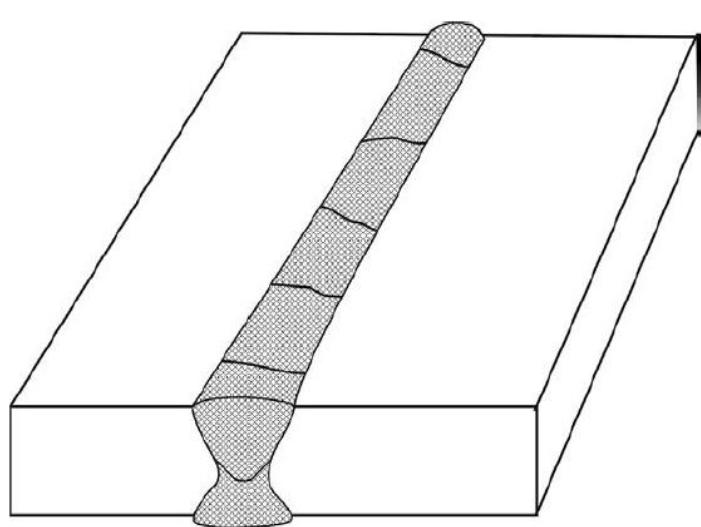
Sulfide Stress Cracking



Tipiche aree di localizzazione di fenomeni di **SSC in raffineria** sono

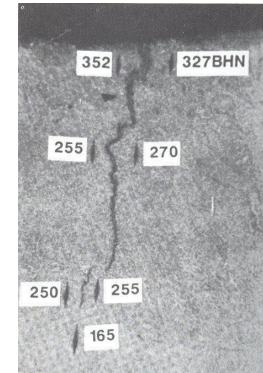
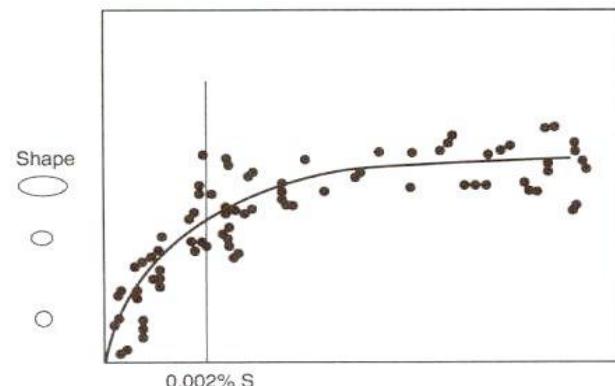
- Componenti interni di **valvole in acciaio al 12% Cr** (AISI 410 non certificato NACE)
- Componenti di **compressori** e macchine realizzati in **materiali alto-resistenziali** (AISI 4130/4140).
- **Molle delle valvole di sicurezza** non trattate superficialmente o non protette da soffietti
- **ZTA e ZF di saldature** ad elevata durezza (>200HB su CS, 225HB su acciaio bassolegato)

Sulfide Stress Cracking



Blistering, HIC, SOHIC, SSC

Parametro	HIC	SSC
<i>Direzione delle cricche</i>	In funzione della microstruttura.	Perpendicolare alla sollecitazione.
<i>Sollecitazione applicata e/o residua</i>	Non ha influenza.	Molto influente.
<i>Resistenza dei materiali</i>	Tipicamente nei materiali a bassa resistenza.	Tipicamente nei materiali ad alta resistenza e/o in regioni ad elevata durezza (p.e. ZTA saldature)
<i>Localizzazione</i>	Nelle zone a maggiore concentrazione di inclusioni.	In corrispondenza di zone ad elevata durezza e tensione applicata e/o residua.
<i>Microstruttura</i>	Influente; critico il grado di pulizia dell'acciaio e il contenuto di inclusioni non metalliche.	Molto influente; trattamenti di rinvenimento aumentano la resistenza al fenomeno.
<i>Ambiente di processo</i>	E' necessaria una certa severità dell'ambiente, con elevato effetto di carica di H nel materiale. C_K relativamente alto.	Può avvenire anche in ambienti debolmente aggressivi; C_K relativamente basso.



Blistering, HIC, SOHIC, SSC

Le variabili che controllano l'insorgere delle eventuali diverse forme di danno correlate all'H₂S umido sono correlate a

- **Condizioni ambientali**

- pH
- Contenuto di H₂S nell' acqua (o pressione parziale nel gas)
- Contaminanti
- Temperatura.

- **Proprietà dei materiali**

- Durezza
- Microstruttura
- Proprietà resistenziali

- **Tensioni**

- Applicate
- Residue

Corrosione-fatica

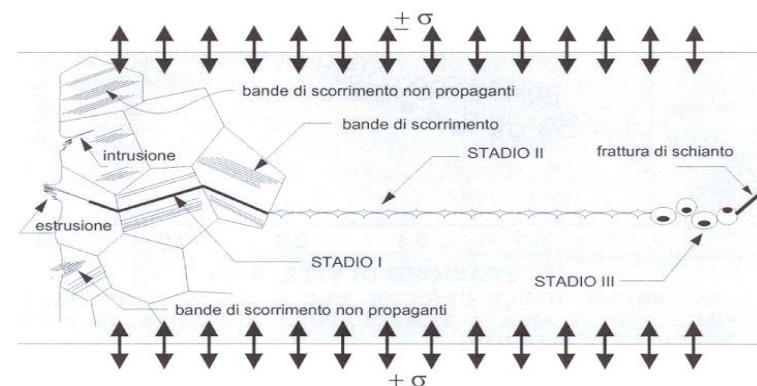
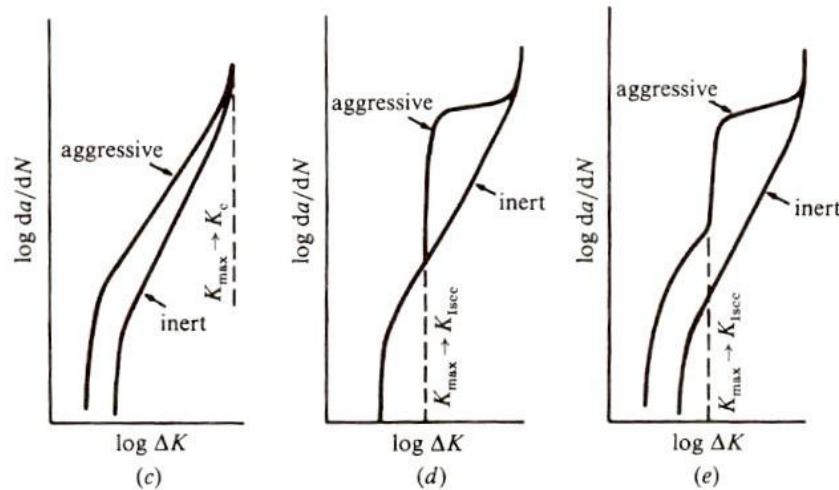
La presenza di **sforzi meccanici** ed **ambiente aggressivo** favoriscono questo tipo di attacco.

Le sollecitazioni meccaniche variabili periodicamente generano nel metallo modificazioni strutturali.

L'ambiente che permette il procedere di fenomeni elettrochimici interviene in maniera combinata.

Si possono distinguere **tre fasi fondamentali** nel processo globale:

1. **nucleazione e raggruppamento di cricche (nucleazione)**
2. **lenta propagazione (crescita)**
3. **frattura**

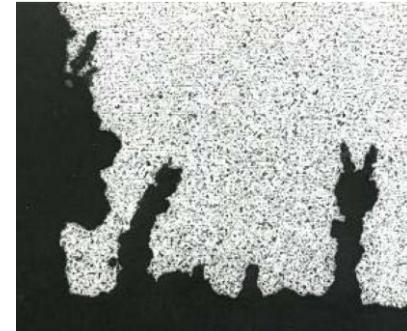
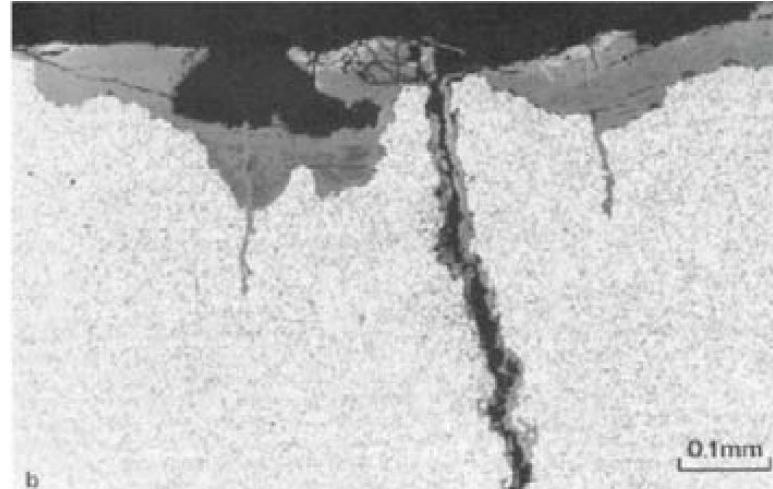
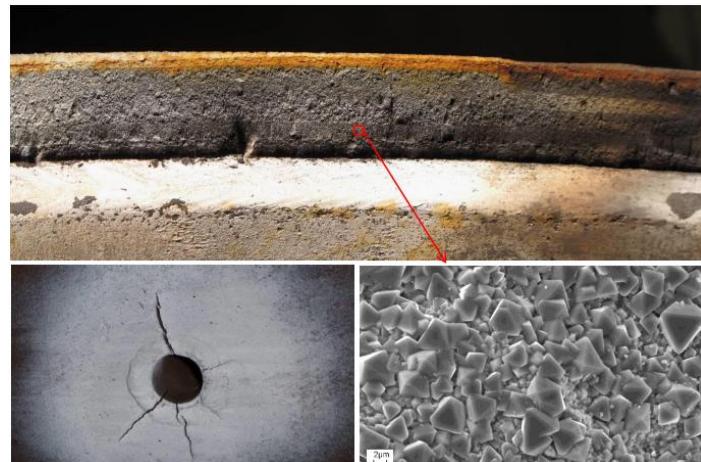


Corrosione-fatica

Componenti di macchine rotanti – Alberi di pompe soggetti a corrosione in ambiente aggressivo e per accoppiamento galvanico con la girante

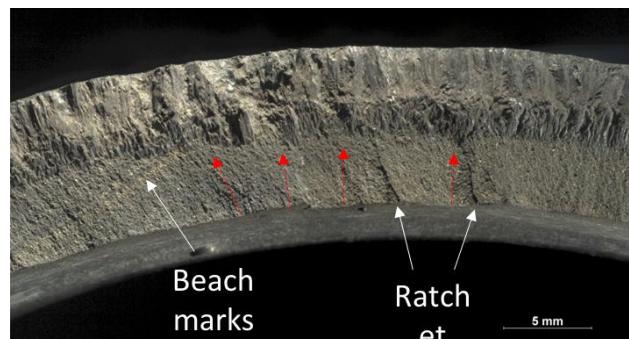
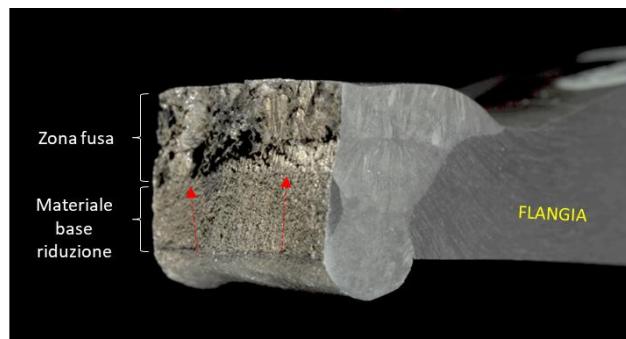
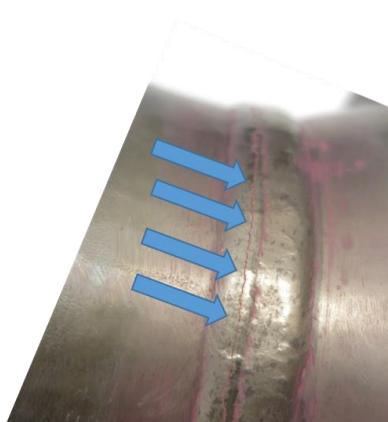
Degasatori – Fluttuazioni di pressione e pit da ossigeno come innesco

Componenti di caldaie in servizio ciclico – rottura ciclica dello strato di magnetite



LA FATICA MECCANICA– L'EFFETTO “SHAKING”

- Il fenomeno della **fatica meccanica** è di difficile gestione con le ispezioni nella vita di un impianto.
- La maggior parte dei cicli di fatica serve a nucleare i difetti; pochi cicli sono necessari per la propagazione.
- Spesso associata a **vibrazioni o sforzi meccanici ciclici** ad alto numero di cicli.
- Difficile da gestire in quanto non sempre sono noti gli spettri di sollecitazione ($\Delta\sigma$ locale, frequenza).
- Le **discontinuità** geometriche sono sede preferenziali di innesco di danneggiamenti per fatica.



SCREENING QUALITATIVO - Piping

- Possibili domande di screening per un rischio di fatica (p.e. su sistemi di linea) si riferiscono
 - all'evidenza di **vibrazioni visibili** (continue o intermittenti)
 - **Vicine (15m) sorgenti di vibrazioni** (p.e. compressori reciproci, PSV affette da Chattering)
 - All'esistenza di **passate esperienze** di rotture per fatica
- L'ispezione (visiva e strumentale) è finalizzata a prevenire, individuare e correggere eventuali situazioni che possono indurre fenomeni di fatica.
- Ispezione fatta valutando a priori possibili zone critiche

Altre forme di danneggiamento

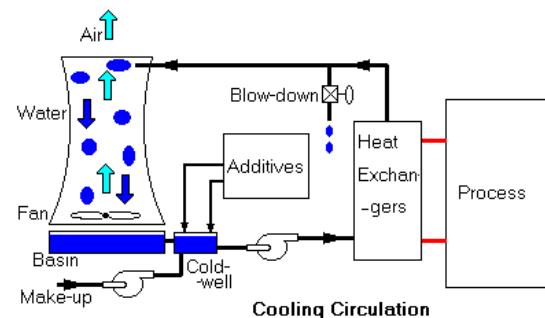
Corrosione da acqua di raffreddamento

La maggior parte dei sistemi di raffreddamento in raffineria sono del tipo a **circolazione aperta**.

Per limitare l'apporto di acqua di make-up l'acqua è sovente soggetta a **2-4 cicli con effetto di concentrazione**

La concentrazione di minerali (cloruri, sulfati) aumenta la **conducibilità dell'acqua** e la tendenza alla **corrosione sotto deposito**.

La corrosione dei tubi di scambiatori di calore in **acciaio al carbonio** è critica in quanto anche piccoli ratei di corrosione (**0.1 mm/anno**) possono formare **prodotti voluminosi** che interferiscono con il flusso, **diminuendo la velocità** e favorendo la successiva precipitazione di depositi e locali fenomeni di corrosione.



Corrosione da acqua di raffreddamento

L'adozione di **inibitori di corrosione** di tipo inorganico permette di limitare danneggiamenti di tipo corrosivo sui **circuiti CW**.

Tali composti (**cromati, polifosfati, e composti a base zinco**) diminuiscono la corrosione formando un **film protettivo di diversa natura** sulla superficie.

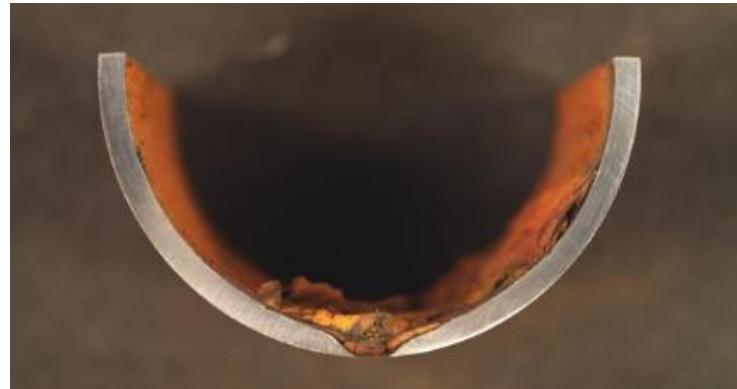
Recentemente le limitazioni sull'uso dei cromati hanno guidato l'introduzione di **inibitori organici in sinergia ad alcuni inibitori inorganici**

Nel caso di utilizzo di acqua-mare si deve ricorrere a **leghe resistenti** (ottoni, cupronichel, titanio, leghe di nichel) → attenzione all'utilizzo di acciaio inossidabile !!



Acciaio al carbonio – Tubo antiincendio acqua di rete

Acciaio al carbonio – Acqua di pozzo carbonatica (CO_2)

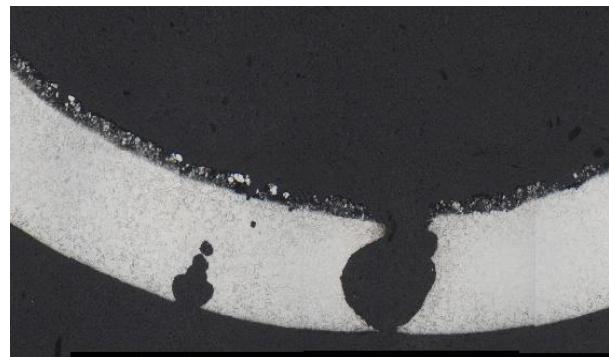


Acciai inossidabili - fattori di corrosione

La corrosione degli acciai inossidabili nelle acque è influenzata da

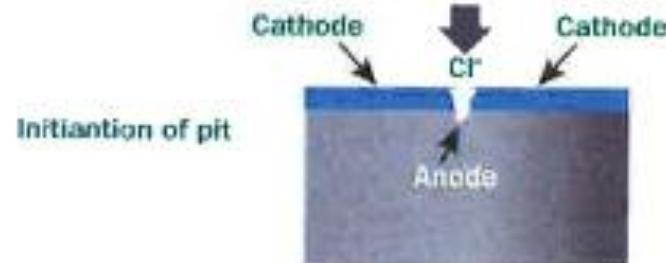
- Contenuto di ioni aggressivi (p.e. Cl^-)
- pH
- Specie catodiche (O_2)
- Specie ossidanti (Cl_2)
- Temperatura
- Velocità del flusso
- Batteri
- Qualità della superficie (finitura, saldatura)

Corrosione per *pitting*



Weak point in
passive layer

Initiation of pit



Repassivation

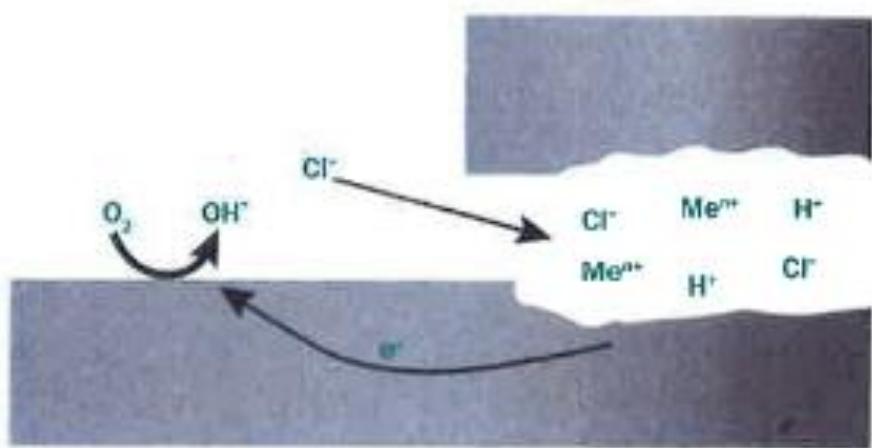


Pit propagation

Corrosione per *crevice*

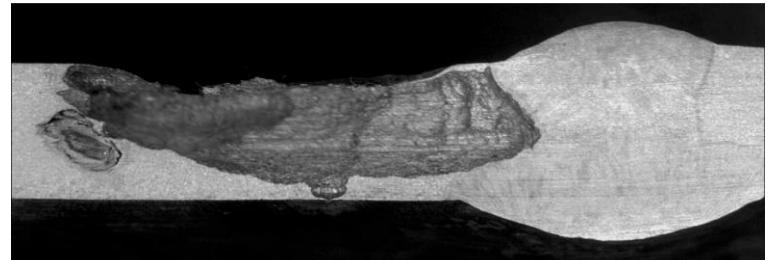
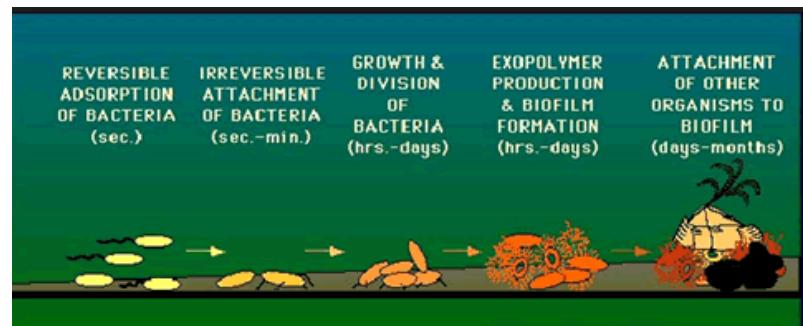


Corrosione interstiziale in flangia



Corrosione microbiologica

- ***MIC – microbiologically influenced corrosion***
- Innesco e/o accelerazione della velocità dei fenomeni corrosivi dovuto alla attività metabolica di microe macro organismi come **batteri** (*ferro e manganese ossidanti, desulfovibrio desulfuricans SRB*), **funghi**, **alge e specie animali** (cirripedi, balani)
- contribuisce alla propagazione della corrosione per pitting e crevice
 - Nobilitazione del potenziale elettrochimico-> rischio di pitting



Inibitori

- Negli acciai inossidabili in servizio acqua di norma non sono molto efficaci gli inibitori.
- Se la concentrazioni di specie aggressive (anioni, p.e. cloruri) è elevata, per mitigare pitting e crevice è necessario usare leghe più resistenti (*material selection*) o PC.
- Per la MIC accurato dosaggio di cloro e/o altri biocidi.
- Nei periodi di fermo o in caso di prova idraulica possibile usare **fosfati** o nitrati di sodio (3-5 volte il contenuto di cloruri iniziale).

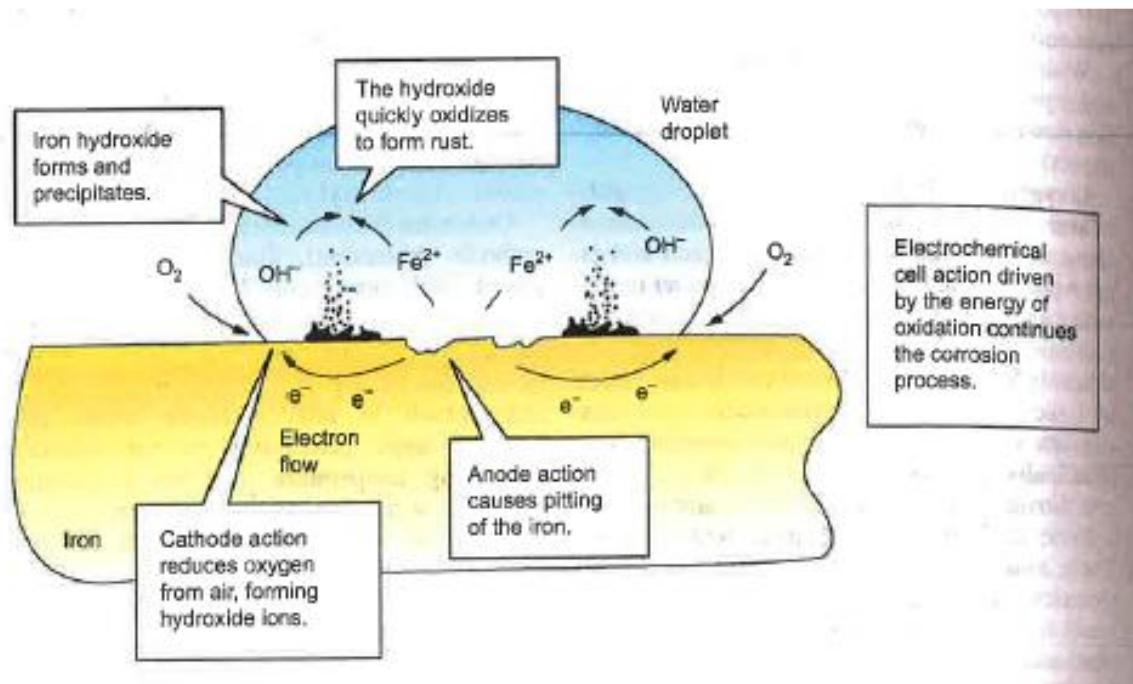


Ambienti - Corrosione atmosferica

La corrosione nelle strutture metalliche esposte all'atmosfera si attiva quando sulla loro superficie si crea un sottilissimo film di liquido (elettrolita).

L'entità della corrosione dipende dalle proprietà chimico-fisiche di questo film.

Il sottile film di liquido tende a formarsi sulle superfici metalliche quando l'ambiente raggiunge una certa umidità relativa critica.



Classificazione degli ambienti

I fattori che hanno influenza sulla corrosione dei metalli variano moltissimo passando da una **zona climatica** all'altra, con la **latitudine**, passando da paesi secchi a paesi piovosi oppure da zone rurali a zone urbane, industriali o marine.

Per classificare il comportamento alla corrosione dei materiali che operano nelle diverse località si fa riferimento ai seguenti quattro ambienti.

- **RURALE**: ambiente non inquinato lontano da scarichi e zone costiere
- **URBANO**: località residenziali o commerciali con inquinamento leggero
- **INDUSTRIALE**: presenza di industrie pesanti (p.e. chimiche e/o metallurgiche)
- **MARINO**: località vicino alle coste

Corrosione atmosferica

I fattori che definiscono la criticità associata a corrosione atmosferica sono nel seguito riportati.

- **Umidità relativa (%RH)**
- **Temperatura**
- **Tempo di bagnato (Time Of Wetness-TOW)**
- **Presenza di SO_x**
- **Presenza di sali trasportati (p.e. cloruri)**

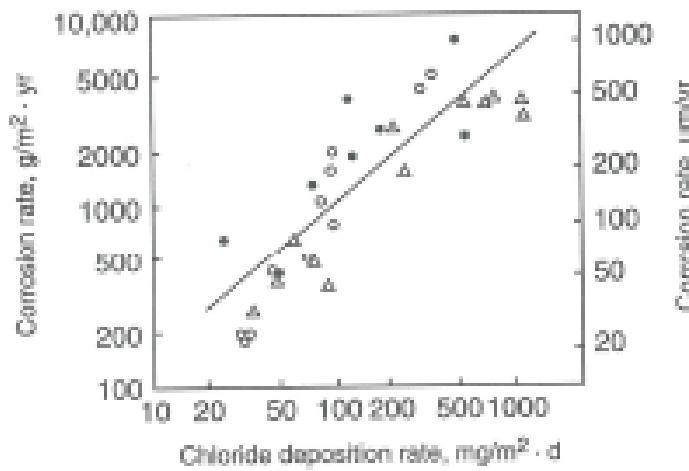
Corrosione atmosferica – Acciaio al carbonio

Gli acciai al carbonio **non presentano un buon comportamento alla corrosione atmosferica**.

L'attacco si manifesta con **morfologia generalizzata** all'intera superficie con velocità crescenti in funzione dell'aggressività dell'atmosfera



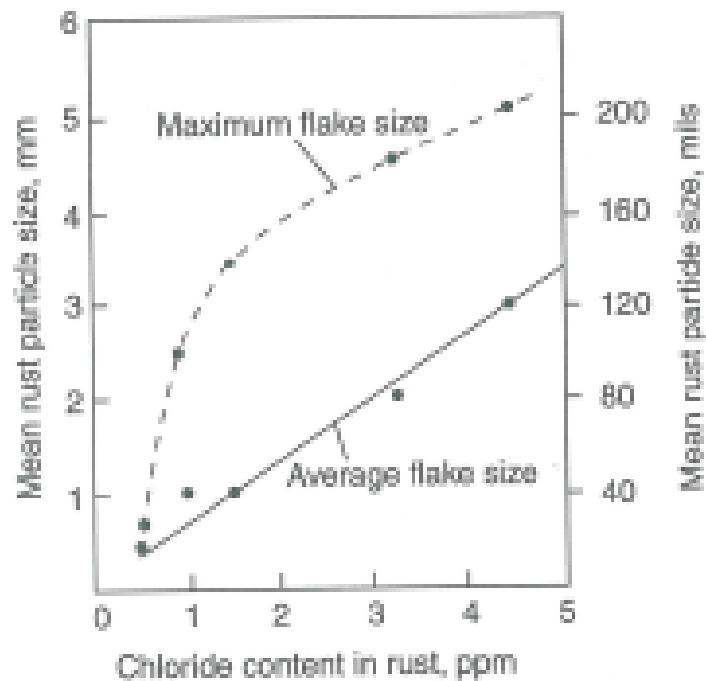
Corrosivity category	$\text{g/m}^2 \cdot \text{yr}$	$\mu\text{m/anno}$ mm/yr
C1	0–10	0–1.3
C2	10–200	1.3–25
C3	200–400	25–50
C4	400–650	50–80
C5	650–1500	80–200



Corrosione atmosferica – Acciaio al carbonio

I **prodotti di corrosione** che si formano sulla superficie (ruggine) nella maggior parte dei casi risulta **poroso e non protettivo (FeOOH)**, soprattutto in presenza di **inquinanti** (SO_2 e cloruri).

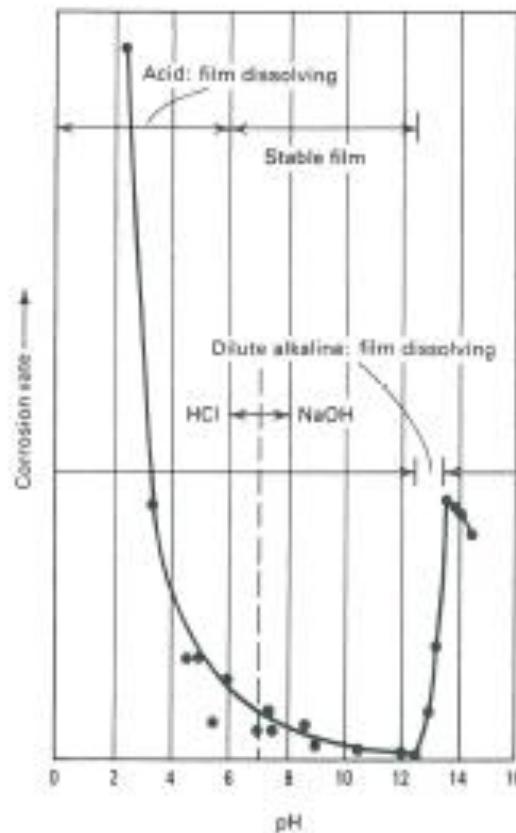
Le strutture d'acciaio **devono quindi essere protette** (v. slide successive) con rivestimenti di zinco e cicli di Pitturazione.



Corrosione atmosferica – Acciai Zincati

La velocità di corrosione dello zinco, anche in atmosfere industriali e marine, rimane in generale **10-30 volte** inferiore a quella dell'acciaio.

Lo zinco si ricopre di uno strato protettivo stabile per **pH tra 6 e 12.5**



Corrosione atmosferica – Acciai Zincati

La realizzazione di uno **strato protettivo di zinco** sulla superficie dell'acciaio può essere realizzata con diversi metodi

Per immersione

Lo strato depositato in questo modo è legato al substrato in acciaio da uno strato di diffusione e formazione di **intermetallici** tipo Zn-Fe

Le proprietà ingegneristiche del rivestimento dipendono dalla natura fisico-chimica dello strato intermetallico

Il rivestimento prodotto nei processi per **immersione discontinua** è più spesso e caratterizzato da un ben distinguibile strato di diffusione.

Il rivestimento prodotto per **immersione continua** è più sottile ed è caratterizzato da uno strato di intermetallici poco evidente.

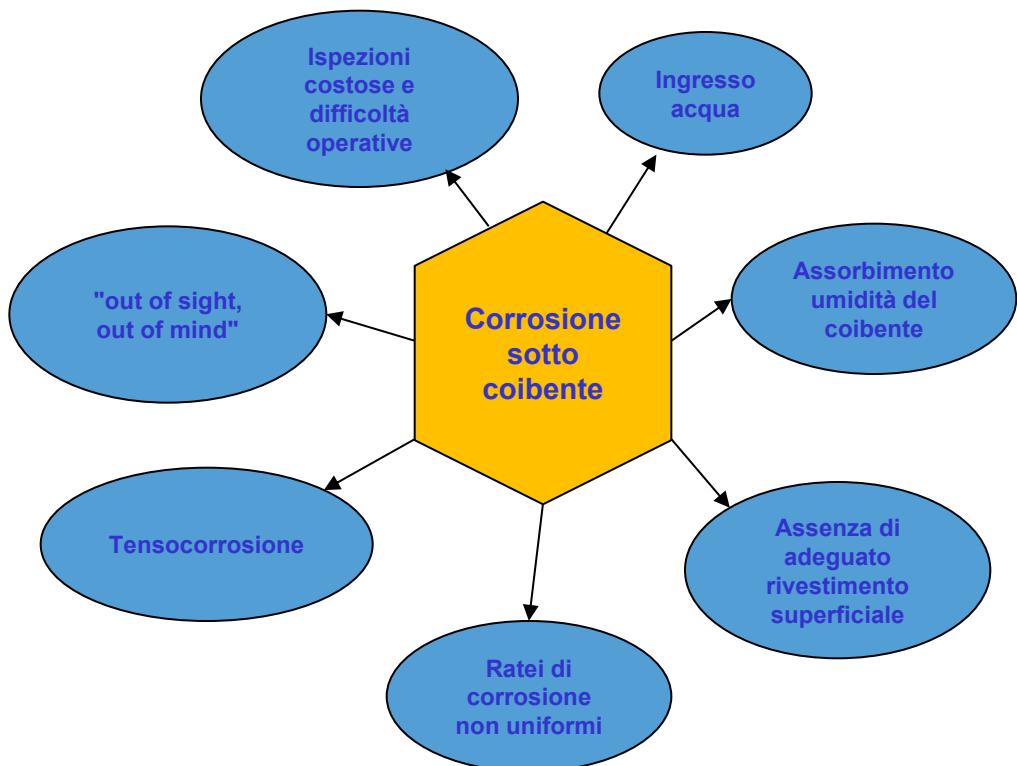
Acciai inossidabili

Acciai Inox austenitici (p.e. 304,316)

- ❖ **Le serie senza molibdeno (304)** non presentano problemi in ambienti **urbani e rurali**. Solo nelle atmosfere urbane in zone schermate dalla pioggia possono presentare qualche opacizzazione estetica.
- ❖ Tali materiali possono mostrare **corrosione localizzata** in ambienti **marini e fortemente inquinati** dove la **finitura superficiale** e l'effettivo **lavaggio ad opera della pioggia** rivestono notevole importanza.
- ❖ **Le serie con molibdeno (p.e. 316)** hanno un buon comportamento anche in atmosfere **industriali e marine**. Tuttavia sono da evitare geometrie, dettagli costruttivi o finiture superficiali in grado di favorire ristagni d'acqua o depositi.
- ❖ In climi caldi se la struttura supera i **60°C** di T la corrosione viene notevolmente accelerata.
- ❖ In applicazioni critiche (industriali ma soprattutto marine) importante la selezione di una **finitura superficiale** ($R_a \leq 5 \mu\text{m}$) ottimale per evitare il fenomeno definito **FLASH RUST**

Corrosione sotto coibente- CUI

- Corrosione dovuta a acqua intrappolata da uno strato di materiale coibentante
- Piping e recipienti in pressione di centrali termiche, impianti petrolchimici e chimici
- Esercizio intermittente
 - $-12\div 175^{\circ}\text{C}$ per acciai al carbonio e basso legati
 - $60\div 205^{\circ}\text{C}$ per acciai inox austenitici e duplex

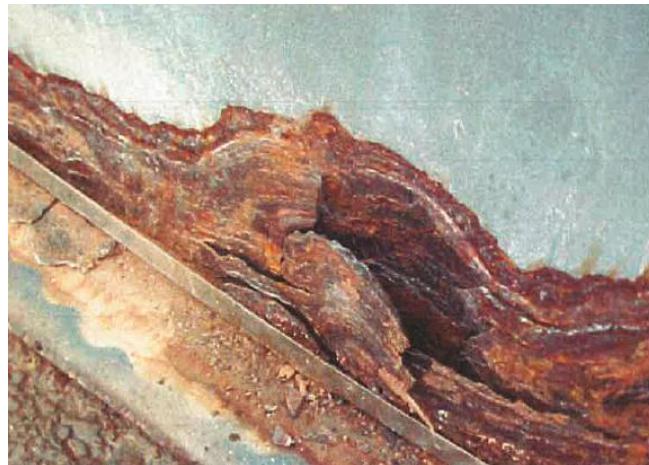


Corrosione sotto coibente- CUI

- Cause:
 - Ingresso di acqua attraverso il coibente
 - Condensa di vapore acqueo
- Fattori determinanti:
 - Intrappolamento di acqua
 - Intervallo di T critico
 - Gradienti di temperatura sfavorevoli
 - Assenza o scarsa protezione dalla corrosione (p.e. verniciatura)
 - Coibentazione non idoena o danneggiata



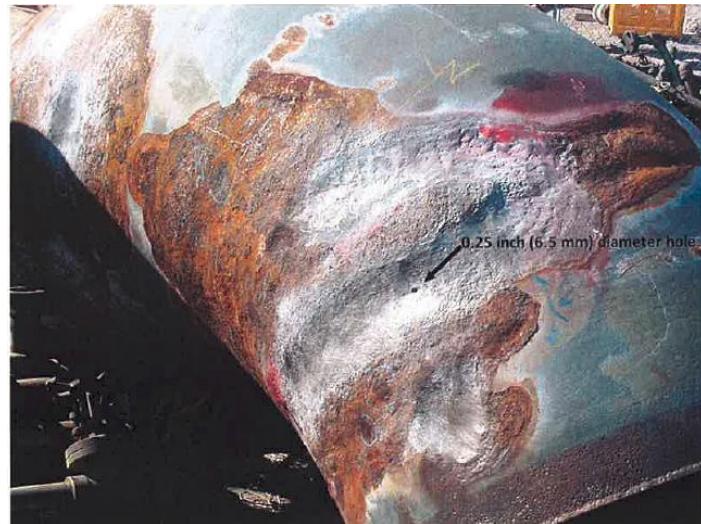
Un esempio di corrosione sotto coibente di una tubazione



Un esempio di corrosione sotto coibente alla base di un serbatoio

Corrosione sotto coibente- CUI

- Condizioni peggiori per temperature di esercizio 100÷120°C
- Presenza di cloruri, di contaminanti, ambienti particolari possono accelerare il processo (es. ambiente marino, aree molto piovose, zone industrializzate, ecc...)
- Sinergia con altri tipi di corrosione (es. SCC, pitting)
- Difficile rivelazione
- Approccio ispettivo fondamentale
 - Risk Based Inspection
 - Controlli Non Distruttivi



La CUI di questo componente ha creato un foro di 6,5 mm di diametro. Difetto rilevato dopo la rimozione dell'intera coibentazione.

Corrosione sotto coibente- CUI

- **Corretta installazione** del sistema di coibentazione per scongiurare l'ingresso di acqua.
- Adeguato **ciclo di pitturazione** idoneo alla protezione in condizioni di bagnato (protezione "passiva")
- Per gli acciai **austenitici** garantire che il coibente non rilasci in acqua **cloruri**.

NACE RP0198

