

Giornata di studio:
“Failure Analysis nella produzione e trasporto di idrocarburi”
S.Donato Milanese, 3 dicembre 1996

M.Cabrini¹, M.Calvarano², P.Pedeferrì¹
¹ Politecnico di Milano - Dipartimento di Chimica Fisica Applicata
² AGIP -CORM

**FAILURE ANALYSIS DI UN MONEL DRILL COLLAR
IN PRESENZA DI SRB E CORRENTI DISPERSE**

INTRODUZIONE

L'esame si riferisce ad un caso di attacco localizzato riscontrato su un Monel Drill Collar realizzato in acciaio inossidabile austenitico 18Cr-0.5Ni-20Mn, durante la perforazione a Monte Alpi Est 1.

La batteria di perforazione era stata calata in pozzo per 4 volte, per un totale di 248 ore di funzionamento. L'ultima calata in pozzo, al termine della quale sono stati riscontrati gli attacchi, aveva avuto una durata di 60 ore.

L'attacco si è manifestato sulla superficie esterna, ulteriori accertamenti hanno permesso di individuare attacchi anche all'interno del componente in esame. Il Monel Drill Collar era realizzato in un acciaio inossidabile austenitico di particolare composizione chimica, senza nichel e ad alto tenore di manganese (tabella 1).

Tabella 1: composizione chimica nominale del Monel Drill Collar (% peso)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
0.033	0.43	19.07	0.041	0.009	13.52	0.45	0.55	0.28

L'attacco era costituito da numerosissimi piccoli pit con profondità molto modeste, dell'ordine di frazioni di millimetro, distribuiti in modo uniforme su tutta la superficie. Sovrastante ogni pit, era presente una crosta di prodotti di corrosione (figura 1). L'analisi al microscopio elettronico (SEM) di tali prodotti di corrosione rivela la presenza di ferro e cromo, presumibilmente derivati dalla corrosione dell'acciaio, ma l'assenza di cloruri. Sono inoltre presenti silicio, alluminio, calcio, magnesio e potassio probabilmente provenienti dal terreno (argilla, calcari). All'interno della scaglia è stata determinata in alcuni punti la presenza di zolfo. Le analisi effettuate dai laboratori AGIP hanno determinato la presenza di batteri solfato-riduttori nel fango di perforazione in concentrazione pari a 10^4 cell/ml.

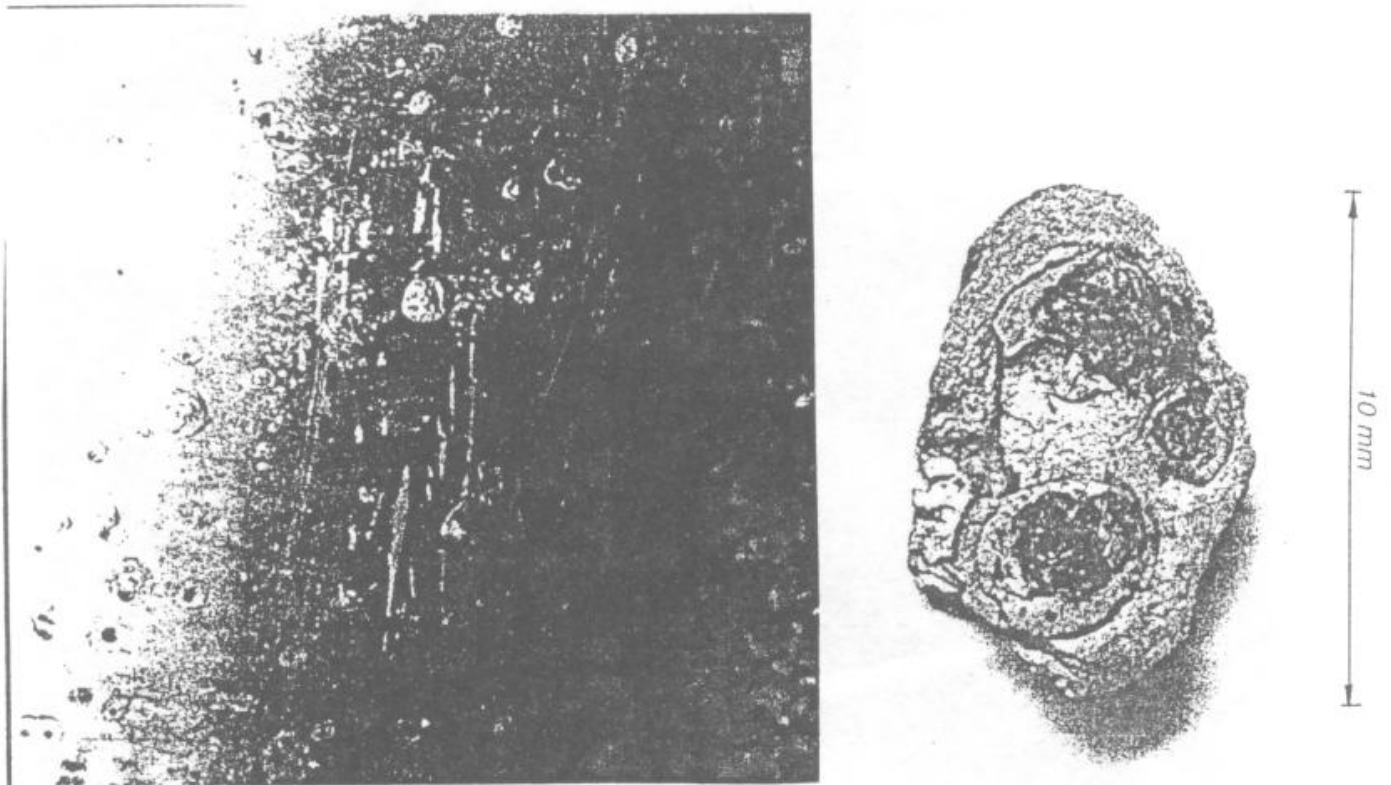


Figura 1: Aspetto del Monel Drill Collar dopo il recupero dal pozzo

1. Considerazioni generali

L'attacco per pitting del tipo riscontrato su acciai inossidabile si può produrre attraverso i seguenti meccanismi:

MECCANISMO 1: CLASSICO

- ⇒ Si verifica quando sono presenti contemporaneamente:
 - ↺ cloruri
 - ↺ ossigeno
- ⇒ i fattori che facilitano l'innesco dell'attacco sono:
 - ↺ aumenti di temperatura
 - ↺ aumenti del tenore di cloruri
 - ↺ aumenti del tenore di ossigeni (o di altri ossidanti)
 - ↺ condizioni stagnanti o presenza di schermi
 - ↺ tempi lunghi
- ⇒ i fattori che rendono più difficile l'innesco sono:
 - ↺ basse temperature
 - ↺ bassi contenuti di cloruri
 - ↺ basso tenore di ossigeno (o di altri ossidanti)
 - ↺ bassi potenziali (ad esempio per contatto con acciaio al carbonio)
 - ↺ condizioni di forte agitazione
 - ↺ tempi brevi

MECCANISMO 2 - STIMOLAZIONE ANODICA

- ⇒ Si verifica se l'acciaio è polarizzato anodicamente, per presenza di correnti vaganti, interferenza o accoppiamento galvanico anodico. Anche in questo caso ci sono fattori che facilitano l'innesco dell'attacco e sono:
 - ↺ aumenti di temperatura
 - ↺ aumenti del contenuto di cloruri
 - ↺ condizioni stagnanti o presenza di schermi e inoltre
 - ↺ non occorrono tempi lunghi
- ⇒ fattori che rendono più difficile l'innesco:
 - ↺ basse temperature
 - ↺ bassi contenuti di cloruri

MECCANISMO 3 - BATTERI

- ⇒ Non si conoscono casi di corrosione batterica su acciai inossidabili con morfologia simile a quella che si è prodotta. Peraltro, essendo il tipo di acciaio del tutto non usuale, non si possono fare affermazioni tassative al riguardo.

MECCANISMO 4 - PIÙ MECCANISMI ASSIEME

- ⇒ Ovviamente il verificarsi di uno di questi meccanismi non esclude a priori l'intervento degli altri, inoltre la coesistenza di due o più meccanismi rende più difficile la diagnosi del caso reale.

2. Applicazione al caso in esame

L'attacco riscontrato si può essere innescato:

⇒ **Ipotesi 1 - in pozzo**

- ↳ in condizioni anaerobiche se si è usato l'oxygen scavanger
- ↳ aerobiche in caso contrario;

⇒ **Ipotesi 2 - fuori dal pozzo**

- ↳ se la colonna non è stata lavata o è venuta a contatto con una ambiente aggressivo, in condizioni aerobiche.

IPOTESI 1- INNESCO AVVENUTO NEL POZZO

⇒ Siccome nel fango ci sono cloruri:

- ↳ se il fango è stato trattato con l'oxygen scavanger, il pitting si è prodotto sicuramente con meccanismo 2.
- ↳ se il fango non è stato trattato con l'oxygen scavanger il pitting si può essere prodotto sia con il meccanismo 2 che con il meccanismo 1. Siccome l'innescò nel caso del meccanismo 1 richiede tempo, questo deve essere iniziato in precedenti operazioni di perforazione e quindi continuato fuori dal pozzo e ripreso una volta rimesso nel pozzo. L'alta temperatura può aver favorito l'avanzamento del pitting.

IPOTESI 2 - INNESCO AVVENUTO FUORI DAL POZZO

⇒ Nel fango rimasto a contatto con la superficie ci sono cloruri e ossigeno e non sono possibili interferenze, l'attacco si può essere prodotto solo con il meccanismo 1, tuttavia la temperatura bassa e il tenore di cloruri modesto fanno sì che l'innescò del pitting richieda parecchio tempo.

Dalle informazioni pervenute inizialmente, il quadro del fenomeno era il seguente:

- il problema si era verificato nel pozzo
- nel pozzo non c'era ossigeno
- il tenore di cloruri era molto basso

In queste condizioni si è ritenuto che il meccanismo più probabile fosse il 2. Pertanto si sono effettuate delle prove di laboratorio per riprodurre un attacco simile a quello osservato, tramite polarizzazioni esterne.

Sono state effettuate le seguenti prove:

- a) prove all'abbandono in fango di perforazione addizionato di batteri solfato-riduttori, sia in condizioni aerobiche che anaerobiche;
- b) valutazione della caratteristica anodica dell'acciaio in questione nelle due condizioni;
- c) verifica del comportamento dell'acciaio in esame in presenza di correnti disperse.

Risultati delle prove sperimentali

Le prove all'abbandono hanno escluso, nei tempi e nell'ambiente considerato la possibilità di insorgenza di attacchi localizzati, rivelando invece una velocità di corrosione piuttosto elevata per un acciaio inossidabile (tabella 2).

Tabella 2: risultati delle prove all'abbandono

N.	Ambiente	P _{iniz} (g)	D (mm)	h (mm)	sup. esp. (mm ²)	P _{fin} (g)	ΔP (g)	v _{cor} (μm/y)
I	fango + SRB + O ₂	5.7998	15	4.26	553.896	5.7986	0.0012	0.9365
II	fango + SRB + O ₂	5.4564	15	4.06	544.476	5.4556	0.0008	0.6351
III	fango + SRB + N ₂	5.8422	15	4.28	554.838	5.841	0.0012	0.9349
IV	fango + SRB + N ₂	5.4762	15~	4.08	545.418	5.4759	0.0003	0.2378

La valutazione delle caratteristiche anodiche dell'acciaio in questione in condizioni aerobiche o anaerobiche hanno permesso di valutare che l'acciaio è passivo in presenza di ossigeno, mentre in assenza di ossigeno è attivo, ma con una velocità di corrosione estremamente bassa. Anche in queste condizioni però, aumentandone il potenziale si osserva la passivazione dell'acciaio. In tutti i casi si osserva al termine della prova l'insacco di attacchi localizzati (pitting e crevice) (figura 2).

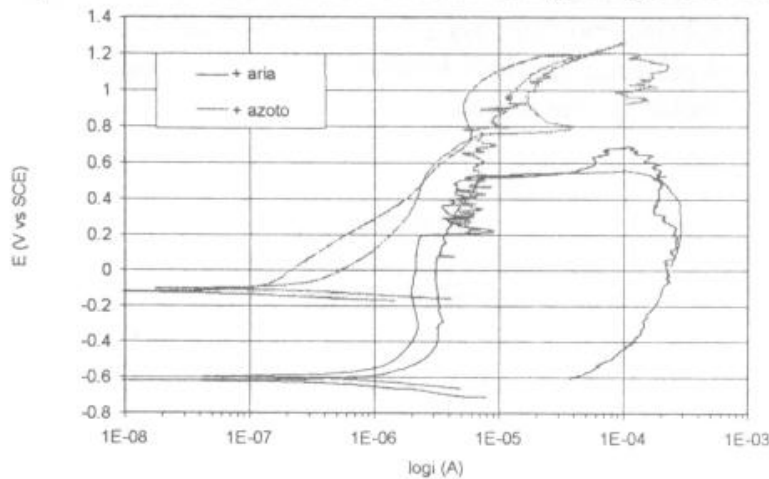


Figura 2: Curve potenziodinamiche cicliche in condizioni aerobiche ed anaerobiche

Infine le prove in condizioni galvanostatiche (simulanti le possibili condizioni di attacco per correnti disperse) mostrano come in tutte le condizioni si ottenga un attacco di tipo localizzato. L'intensità dell'attacco è, come logico attendersi proporzionale all'intensità della corrente anodica, tuttavia la morfologia del campione testato in condizioni aerobiche è leggermente differente da quelle dei campioni testati in condizioni anaerobiche. Manca infatti lo spesso strato di prodotti di corrosione a forma di cupola. Questa disposizione tipica dei prodotti di corrosione è molto simile a quanto osservato nel caso reale (figura 3).

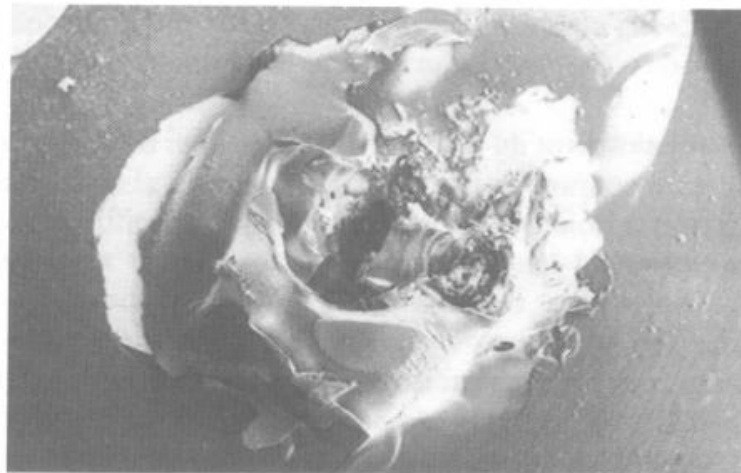


Figura 3: particolare del campione dopo la prova galvanostatica nelle seguenti condizioni: fango + SRB + N₂; tempo di esposizione 90 ore, i_{imposta} = + 1·10⁻⁴ A/cm²

CONCLUSIONI

Le prove effettuate confermano la possibilità di avere in tempi brevi, in presenza di polarizzazioni esterne un attacco con morfologia compatibile con quello riscontrato, e questo è sufficiente per ritenere il meccanismo 2 tra quelli possibili.

Le prove in presenza di ossigeno o di batteri non hanno mostrato attacco.

Queste prove non vanno considerate definitive per il tempo relativamente breve e perché le condizioni idrodinamiche di laboratorio sono diverse da quelle di esercizio. Ciò significa che i risultati negativi di queste prove (nel senso che non si è prodotta corrosione) non sono sufficienti per escludere il meccanismo 3.

In ogni caso, anche considerando la condizione reale peggiore rispetto a quella inizialmente prospettata, cioè con tenori di cloruri pari al 2.5% e presenza di ossigeno, l'ipotesi ancora più probabile è il meccanismo 2, perché il basso tenore di cloruri e i tempi ridotti (perlomeno quelli ad alta temperatura) non sembrano sufficienti per innescare l'attacco, in assenza di stimolazione anodica. Tuttavia se la tubazione dovesse essere rimasta per tempi lunghi senza essere lavata, il tenore di cloruri presenti sul ristagno di acqua e fango non esclude la possibilità di innesco del pitting fuori dal pozzo. Un'analisi più accurata della localizzazione del pitting alla superficie del pezzo potrà dare elementi a favore o contro questa ipotesi.