

Uso dell'acciaio Thor® 115 in ambienti corrosivi ad alta temperatura

a cura di: R. Locatelli, A. Ferrara, M. Ortolani

Le tubazioni in acciaio, in ambienti ad alta temperatura come i generatori di vapore e i forni di raffineria, sono soggette, rispettivamente, a fenomeni di ossidazione da vapore e di corrosione per azione di diverse specie chimiche presenti nel greggio (tra cui acidi naftenici e composti solforati - questi ultimi in particolare sono responsabili del fenomeno di corrosione per solfidazione). Tenaris ha sviluppato un nuovo acciaio ferritico (CSEF) con 11%Cr, che presenta un'elevata resistenza all'ossidazione da vapore, ma anche alla solfidazione. L'elevata stabilità microstrutturale derivante da un opportuno bilancio degli elementi di lega garantisce la resistenza allo scorrimento viscoso a caldo. Questo nuovo grado è stato testato sia in laboratorio, sia in campo, per caratterizzare l'evoluzione microstrutturale e il tasso di corrosione quando esposto a ossidazione da vapore e a corrosione da solfuri (sulfidazione). I risultati sono presentati in forma comparativa con altri acciai ferritici quali i gradi 5, 9 e 91, utilizzati nell'industria petrolchimica.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, OSSIDAZIONE, VAPORE, ZOLFO, SULFIDAZIONE, H₂S, H₂, CREEP, TEMPERATURA, CSE

INTRODUZIONE

Tenaris ha sviluppato un nuovo grado acciaio, ascrivibile alla famiglia dei CSEF, commercialmente presentato come Thor®115 (Tenaris High Oxidation Resistance), ed introdotto nelle normative come ASTM A213/ASME SA-213 T115 (tubing), ASTM A335/ASME SA-335 P115 (piping), ASME BPV Code Case 2890, VdTÜV WB-580 [1]. Esso rappresenta una evoluzione del grado 91 [2], [3], [4] presentando miglior resistenza all'ossidazione da vapore rispetto a quest'ultimo.

Tab.1 - Composizione nominale dei gradi acciaio 91 e T115 / Nominal composition of Grades 91 and 115.cycle on T/R in the different test conditions.

	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Nb	N
Grado 91	0.1	0.4	0.4	9.0	1.0	0.2	0.08	0.05
Grado 115	0.1	0.4	0.4	11.0	0.5	0.2	0.04	0.05

L'aumento del contenuto di Cr nel grado 115 rispetto al grado 91 ha lo scopo primario di favorire la formazione di una scaglia ricca in questo elemento (spinello Fe₂O₃-Cr₂O₃), compatta e passivante.

Il grado 115 presenta anche delle buone caratteristiche

R. Locatelli, A. Ferrara, M. Ortolani

TenarisDalmine, Dalmine (BG)

di resistenza alla sulfidazione ad alte temperature, fenomeno tipicamente presente in raffineria e negli impianti petrolchimici dove si utilizzano usualmente acciai ferritici al Cr-Mo (P11, P22, P5, P9).

OSSIDAZIONE DA VAPORE

Il fenomeno di ossidazione da vapore interessa tipicamente i componenti dei generatori di vapore e dei boiler. La resistenza di un grado acciaio all'ossidazione è determinante nel definire la vita utile dei componenti interessati, dal momento che non solo l'ossidazione porta ad una riduzione dello spessore utile del componente, ma anche lo strato di ossido formatosi è termicamente isolante. Oltre a ciò, lo strato di ossido può esfoliare ("spalling") e generare accumuli che portano all'occlusione del componente.

SULFIDAZIONE

Nel settore delle raffinerie e dell'industria petrolchimica si manifesta il fenomeno della corrosione per sulfidazione ad alta temperatura [6]. Questa è causata dalla presenza, nel greggio e in alcuni suoi derivati, di zolfo e di suoi composti. Questo fenomeno può poi essere peggiorato significativamente dalla presenza contemporanea di acidi naftenici e idrogeno. Il meccanismo di danneggiamento è analogo a quello dell'ossidazione: si forma uno strato di scaglia (in questo caso non più ossido ma solfato ferroso) che genera un isolamento termico localizzato, con conseguente aumento della temperatura del metallo e rischio di accelerazione dell'invecchiamento e successivo danneggiamento.

METODOLOGIE DI CARATTERIZZAZIONE: OSSIDAZIONE. TEST DI LABORATORIO PRESSO OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (ORNL) + TEST IN CAMPO IN UN IMPIANTO COMMERCIALE

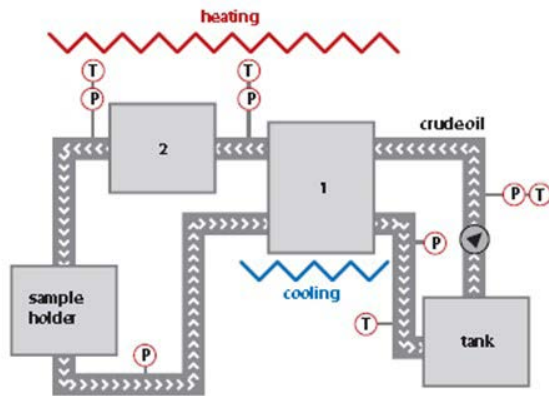
La valutazione della resistenza del Thor®115 all'ossidazione da vapore è stata eseguita presso Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Campioni di grado T115, T91 e T92, opportunamente preparati, sono stati esposti a flussi di vapore ultra puro a differenti temperature: 600°C, 625°C e 650°C. Il progredire dell'ossidazione è stato quindi mi-

surato ogni 500 h, mediante gravimetria ed esame metallografico SEM+EDS. Inoltre, poiché il distacco dello strato di ossido dal materiale base (spalling) è limitato in condizioni di prova di laboratorio isoterme non cicliche, i dati di laboratorio ottenuti presso ORNL sono stati confrontati con l'esperienza sul campo, condotta in un impianto HRSG commercialmente operativo alla temperatura di 625°C. Per eseguire la valutazione, sono stati prelevati dei campioni di materiale durante le manutenzioni. I campioni sono poi stati sottoposti ad analisi analoghe a quelle effettuate a ORNL.

METODOLOGIE DI CARATTERIZZAZIONE: SULFIDAZIONE. TEST DI SULFIDAZIONE IN PRESENZA DI ACIDI NAFTENICI + TEST DI SULFIDAZIONE IN PRESENZA DI H₂

La resistenza del Thor®115 alla sulfidazione ad alte temperature è stata studiata attraverso due campagne di prova condotte presso due differenti impianti pilota. In entrambi i casi le condizioni di corrosione sono state intensificate in modo da poter avere una situazione comparativa in tempi ragionevolmente brevi e non rappresentano quindi le effettive condizioni tipiche di esercizio dei materiali selezionati.

Test di sulfidazione ad alta temperatura in presenza di acidi naftenici [6]: L'aggressività degli acidi naftenici aumenta con la temperatura, la concentrazione (indicata dal TAN: total acid number) e la velocità del flusso. Dipende inoltre dalla concentrazione di zolfo o di acido solfidrico (H₂S) che può agire sia da inibitore, sia da promotore della corrosione a seconda della concentrazione [6]. Per questo studio sono stati utilizzati campioni di P5 (5Cr-1/2Mo), P9 (9Cr-1Mo), P115 (11Cr-1/2Mo), AISI 410 (13Cr).

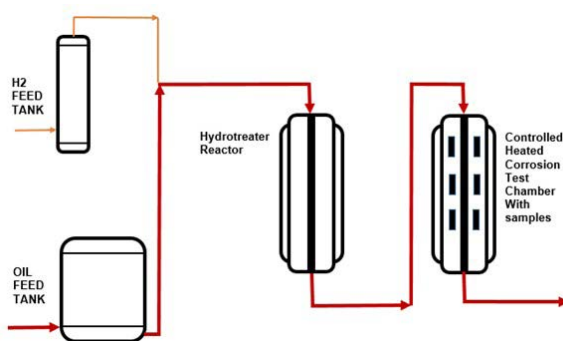


parametri di test:

- Campioni di dimensione 40×20×3 mm
finitura superficiale realizzata con carta abrasiva 800 grit
- Greggio base: "Sahara Blend" (TAN 0.06 - S 0.11%)
artificialmente addizionato di Acidi Naftenici fino a TAN 3,0
- Pressione di prova: 7 bar
- Pressione parziale H₂S nel serbatoio:
50 ppm, 800 ppm, 2000 ppm e 10000 ppm
queste ultime ottenute addizionando miscela N₂/H₂S
- Temperatura campioni: 360°C
- Velocità flusso: 0,4 m/sec
- Durata: 4 giorni per test (96 h)

Fig.1 - Impianto per Test Sulf+Acidi Naft. e parametri test / Sulf+Naft Acids Test Plant and test parameters.

Test di solfidazione ad alta temperatura in presenza di H₂ [6]. L'effetto protettivo dello strato di solfuro di ferro diventa meno efficace se, oltre alla presenza di H₂S, si ha anche contemporaneamente presenza di H₂. Il test di esposizione è stato con 3 set di provini (1 a 390°C × 32 giorni, 1 a 420°C × 32 giorni, 1 a 390°C × 32 giorni + 420°C × 32 giorni).



I parametri di test sono riassunti qui di seguito:

- Campioni di dimensioni 50×5×3mm, nei seguenti gradi:
P115 (11Cr-½Mo), P5 (5Cr-½Mo) e P9 (9Cr-1Mo)
- Fluido di test: Heavy Gas Oil (HGO)
- Pressione sui campioni: 57 bar
- Concentrazione H₂S: circa 1,1%
- Concentrazione H₂: circa 98,9%
- Temperatura di esposizione x Durata esposizione:
390°C x 768 h (prova 1), 420°C x 768 h (prova 2),
390°C x 768 h + 420°C x 768 h (prova 3)

Fig.2 - Impianto pilota per Test Sulf+H₂ e parametri test / Sulf+H₂ Test Pilot Plant and test parameters.

RISULTATI TEST OSSIDAZIONE DA VAPORE: PROVE DI LABORATORIO E IMPIANTO HRSG OPERATIVO

In Fig. 3 sono presentati i risultati comparativi di ORNL tra T115, T91 e T92 dopo 1000 ore di esposizione, rispettivamente a 600 e 650 °C, e i test prolungati a 11000 h per T115 e T91 a 600°C e 650°C.

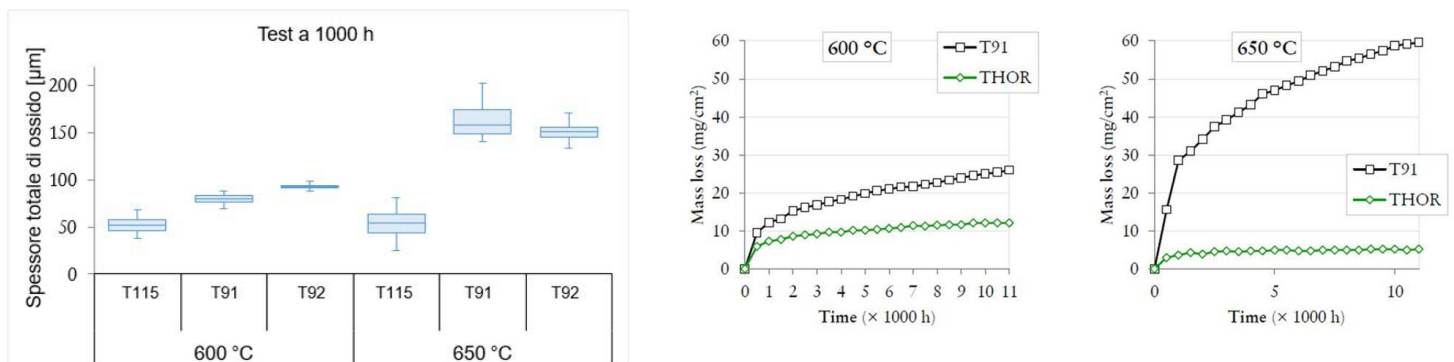
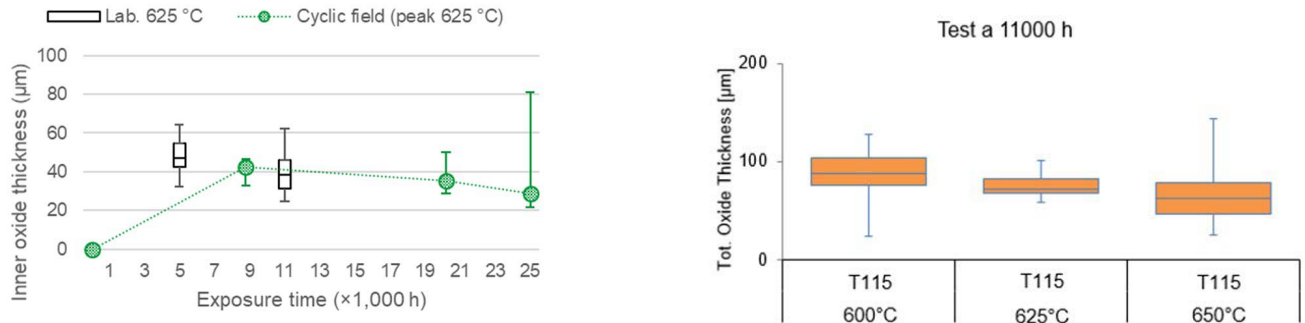


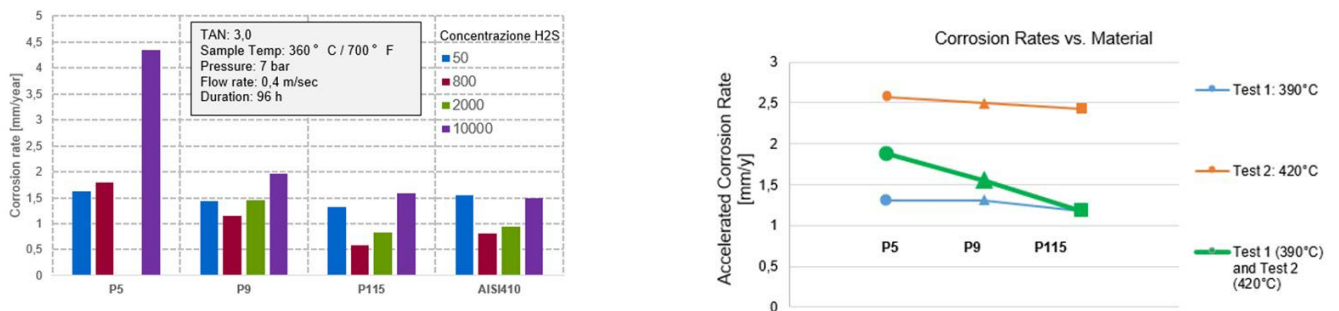
Fig.3 - Test comparativi di laboratorio (ORNL) ad esposizione di vapore / Laboratory benchmark tests (ORNL) in steam

In Fig. 4 sono invece riportati i risultati ottenuti in impianto (Sx), insieme ai dati di ORNL alla temperatura corrispondente (Dx). I valori d'impianto sono la metà di quelli in laboratorio perché relativi solo al lato vapore.



RISULTATI TEST SULFIDAZIONE AD ALTA TEMPERATURA

I grafici sottostanti mostrano le velocità di corrosione misurate per i diversi acciai nelle due differenti campagne di test sopra descritte:



CONCLUSIONI

I risultati dei test comparativi, la miglior resistenza allo scorrimento viscoso a caldo, la lavorabilità paragonabile ai gradi 9%Cr unitamente al fatto che le proprietà fisiche di questo materiale sono molto simili a quelle degli altri acciai ferritici, dimostrano come l'acciaio Thor®115 possa essere considerato come una valida alternativa per effettuare la sostituzione di tubazioni in acciaio ferritico di tipo Cr-Mo laddove ci siano significativi problemi di ossidazione e corrosione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] ASTM A213 "Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes" (2018); ASTM A335 "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service" (2015); ASME BPVC. CC.BPV.S5-2019, Case 2890-2 (13 Marzo 2020); VdTUV WB 580 edition 3 (2018).
- [2] L. CIPOLLA, Conversion of MX Nitrides to Modified Z-Phase in 9-12% Cr ferritic steels, Ph.D. Thesis, DTU Mechanical Engineering, Technical University of Denmark (2010).
- [3] L. CIPOLLA, H. K. DANIELSEN, D. VENDITTI, P. E. DI NUNZIO, J. HALD, M.SOMERS, Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel, Acta Materialia, Vols. vol 58, pp 669-79 (2010).
- [4] S. BAIETTA, E. ESCORZA, M. ORTOLANI, New Generation Ferritic steels for more efficient power plants, Power-Gen Europe, p. Cologne Germany, (27-29 June 2017).
- [5] D. JONES, M. ORTOLANI, P. MARIANI, S. BAIETTA, Y. YAMAMOTO, Thor™ 115 welding experience. in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings from the Eighth International Conference, Albufeira, Algarve, Portugal (October 11-14, 2016).
- [6] API RECOMMENDED PRACTICE 571 ,Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry (2011)
- [7] D. A. HANSEN, Materials Selection for Hydrocarbon and Chemical Plant, 1996

Thor® 115 steel use in oxidizing and corrosive high temperature environments

Steel pipes, in high temperature environments as steam generator boilers and refinery furnaces, undergo, respectively, oxidation caused by steam and corrosion phenomena due to different compounds present in the processed oil (among which naphthenic acids and Sulfur compounds - these last ones responsible for the sulphidation corrosion). Tenaris has developed a new ferritic steel (CSEF) with 11%Cr, which presents high resistance to steam oxidation and to sulphidation too. High microstructure stability derived by a good balance between alloy elements, grants creep resistance, which results better than in other 9%Cr grades. This new steel grade has been tested in laboratory and in field to analyze microstructural evolution and corrosion rate when exposed to steam oxidation and Sulphur induced corrosion (sulphidation), simulating different corrosive environment and comparing it to other ferritic steel grades as grade 91 or grades 5 and 9, commonly used in refineries.

KEYWORDS: CORROSION, OXIDATION, STEAM, SULPHUR, SULPHIDATION, H₂S, H₂, CREEP, TEMPERATURE, CSEF