

Studio dell'ossidazione a caldo di materiali altolegati per caldaie industriali

M. Rizzi, E. Guerrini, S. P. Trasatti

Al fine di migliorare la durabilità di caldaie ad elevata efficienza per la produzione di energia, alimentate dai più diversi combustibili, è essenziale sviluppare ed applicare materiali per alte temperature con caratteristiche di resistenza a corrosione che ne garantiscano una "life time" elevata anche nelle condizioni di servizio più severe.

Scopo di questo studio è quello di investigare il comportamento a corrosione, con particolare attenzione ai meccanismi di ossidazione a caldo, di alcuni acciai inossidabili tipicamente impiegati quali materiali per la costruzione di caldaie industriali: 347HFG, 310N, 304HCu e la lega 617. Gli acciai oggetto dello studio sono stati forniti nella forma di tubi senza saldatura. Il cuore della sperimentazione è rappresentato da una campagna di prove di ossidazione a caldo in un intervallo di temperature tra i 700° e i 900°C e per tempi variabili dalle poche ore ai giorni, in flusso continuo di ossigeno puro. Le ossidazioni sono state eseguite sia in continuo con l'ausilio di una termobilancia, sia in discontinuo in convenzionali forni tubolari. Mentre le prime fornivano informazioni di tipo cinetico, queste ultime avevano lo scopo di preparare campioni per le successive prove di caratterizzazione. L'esame al SEM degli ossidi cresciuti sulla superficie dei campioni trattati termicamente per una settimana evidenziano in tutti i casi una morfologia a tre strati. L'analisi EDS riconduce a CrO_x , spinello Fe-Cr e FeO_x . Lo spessore medio del film di ossidazione non supera mai i 10-15 μm . Le caratteristiche elettrochimiche della superficie dei campioni "as received" e dopo ossidazione termica per tempi variabili (da 1 a 7 giorni) sono state valutate mediante l'ottimizzazione di esperimenti di polarizzazione anodica a 25 °C in una soluzione elettrolitica H_2SO_4 3M + NaCl 0,7M. Il trattamento termico non modifica in modo sostanziale le caratteristiche elettrochimiche dei singoli acciai inossidabili rispetto alla condizione "as received". Lo stato di passività iniziale è mantenuto, sebbene siano richieste correnti più elevate per garantirlo. Anche dopo ossidazione termica, le caratteristiche dell'ossido superficiale sembrano simili, esibendo in tutti i casi analoghi stati di passivazione secondaria. Sono in corso analisi XPS per indagarne la natura.

Parole chiave:

corrosione, rivestimenti, ambiente, impieghi ad alta temperatura

INTRODUZIONE

Il tema della produzione di energia è sempre più connesso alle problematiche di impatto ambientale e quindi l'efficienza degli impianti di potenza alla qualità delle emissioni in ambiente. Per gli impianti termoelettrici, più alta è l'efficienza di combustione, più basse sono le emissioni inquinanti. Migliorare l'efficienza di combustione significa innalzare la temperatura di combustione e di conseguenza la temperatura e la pressione del vapore prodotto in caldaia [1-3].

Il problema che ne consegue è legato alla scelta dei materiali delle strutture più sollecitate, quali i tubi caldaia e la turbina [4-10].

Un approccio convenzionale è quello che considera l'impiego di acciai quali il P91 per tubi di caldaia che operano intorno ai 540°C e 270atm (lato vapore). Gli impianti più moderni vedono l'utilizzo di acciai inossidabili a struttura austenitica, quando il vapore è surriscaldato a circa 630°C e 300 atm. Oggi sono in costruzione caldaie con tubi in lega di Ni, per la produzione di vapore intorno ai 700°C.

A livello di caldaia, le problematiche di corrosione sono diverse a seconda che si consideri lato fiamma o lato vapore

dei tubi. Riguardo al lato fiamma, il ruolo principale è giocato dalla natura del combustibile; per il lato vapore, l'attenzione va rivolta alla conduzione termica e ai processi di scagliatura (stabilità dell'ossido superficiale).

Il presente lavoro riporta alcuni dei risultati più significativi ottenuti nell'ambito di uno studio del comportamento ad ossidazione a caldo di quattro leghe per impiego ad alta temperatura.

MATERIALI

Le prove sono state condotte su provini ricavati da tubi seamless per caldaia, la cui composizione è mostrata in tabella 1.

L'acciaio 304HCu è stato fornito sia tal quale, sia "as shoot peened", ossia pallinato internamente; l'acciaio S304H solo nella forma pallinata.

Nel presente lavoro si riportano i risultati relativi al comportamento ad ossidazione a caldo, per cui la caratterizzazione completa degli acciai inossidabili nello stato di fornitura pallinato non sono menzionati.

In relazione alla lega 617, per ragioni di confronto, si riporteranno unicamente i risultati della termogravimetria.

La microstruttura degli acciai è stata ottenuta mediante analisi metallografica su provini lucidati alle carte (fino a 1200 grit), paste diamantate (1 μm) e successivo etching elettrochimico in HNO_3 60% a +0,8V.

M. Rizzi, E. Guerrini, S. P. Trasatti
Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica
Università degli Studi di Milano, Milano

	C _{max}	Cr	Ni	Fe	Mn	N	Si	Altri
347 HFG	0,1	18,5	11,0	Bal.	2,0 _{max}	-	0,75 _{max}	Ti+Nb>8C<1,0
310 N	0,1	25,0	20,0	Bal.	2,0 _{max}	0,20	0,75 _{max}	Nb 0,40
304 HCu, S304H	0,13	18,5	9,5	Bal.	1,0 _{max}	0,10	0,30 _{max}	Cu 3,0; Nb 0,50
Lega 617	0,08	22,0	55,0	3,0 _{max}	0,5 _{max}	-	0,5 _{max}	Mo 9,0, Co 12; Al; Ti

TAB. 1 *Composizione nominale % in peso delle leghe oggetto dello studio.* Chemical composition of considered stainless steels (weight%).

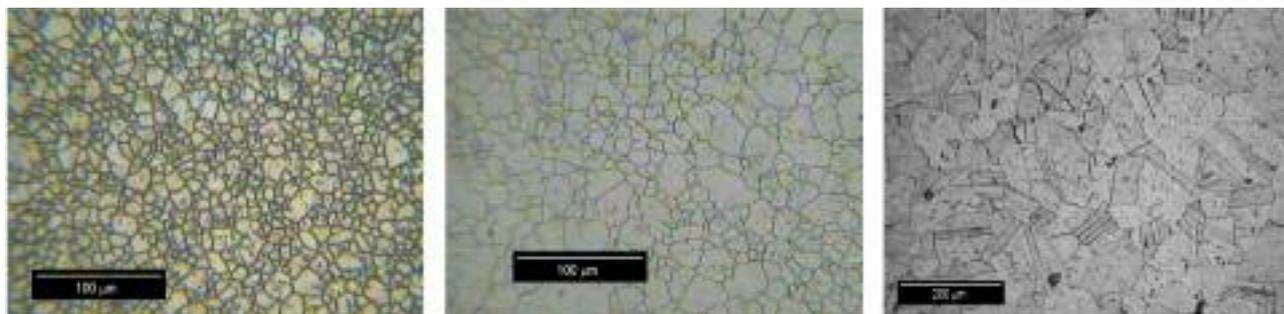


FIG. 1 *Micrografie (400x) dopo attacco metallografico degli acciai 347HFG, 304HCu e 310N.*

Micrographs (400x) of 347 HFG SS after etching of 347HFG, 304HCu, and 310N SS.

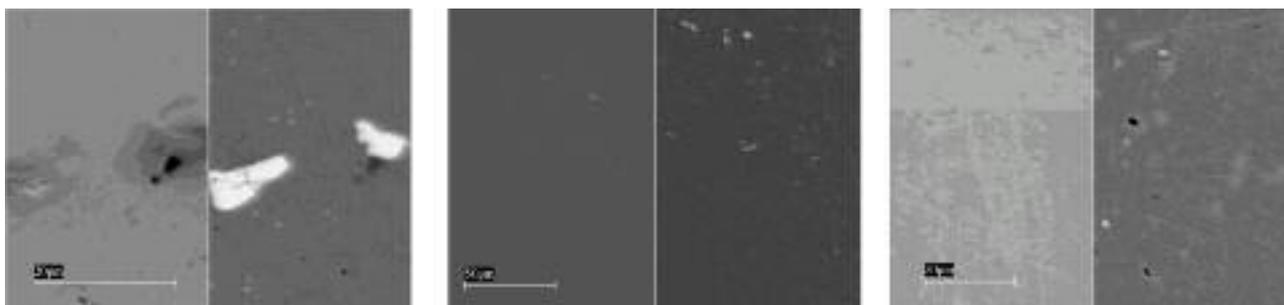


FIG. 2 *Micrografie SEM degli stessi acciai in splitting SE-BSE.*

Split SE-BSE micrographs of the same stainless steels.

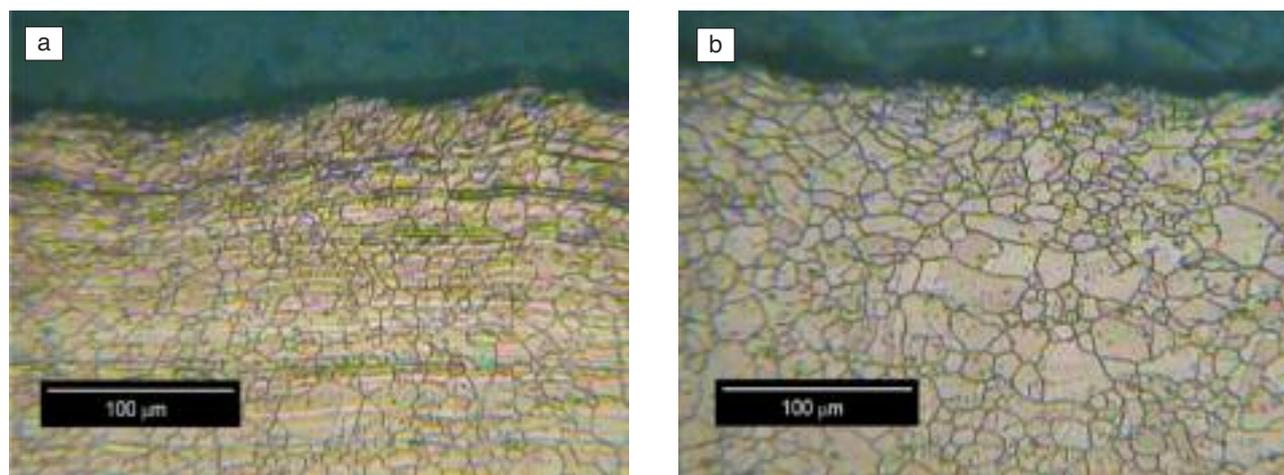


FIG. 3 *Micrografie degli acciai 304HCu (a) e S304H (b) "shoot peened" dopo attacco metallografico.*

Cross section micrographs of 304HCu and Super 304H "shoot peened" after etching.

Le dimensioni medie dei grani sono state determinate a 100 e 400 X in accordo allo standard ASTM E 112.

L'esame al microscopio a scansione elettronica (SEM) e la relativa analisi EDS, hanno confermato la natura delle eventuali inclusioni presenti.

I tre acciai inossidabili hanno una struttura austenitica con dimensioni dei grani rispettivamente di grado 8 per il 347HFG, 4-5 per il

310N, 7 per il 304HCu (anche per il pallinato) e 6 per il S304H.

L'analisi SEM-EDS rivela in tutti i casi la presenza di precipitati ricchi in Nb, mentre la presenza di segregati di Si per la sola lega 310N. L'attacco metallografico rivela la morfologia della superficie interna dei tubi in 304HCu e S304H dopo trattamento di shoot peening (figure 3) caratterizzata dalla diminuzione delle dimensioni dei grani nei primi 100 μm di spessore.

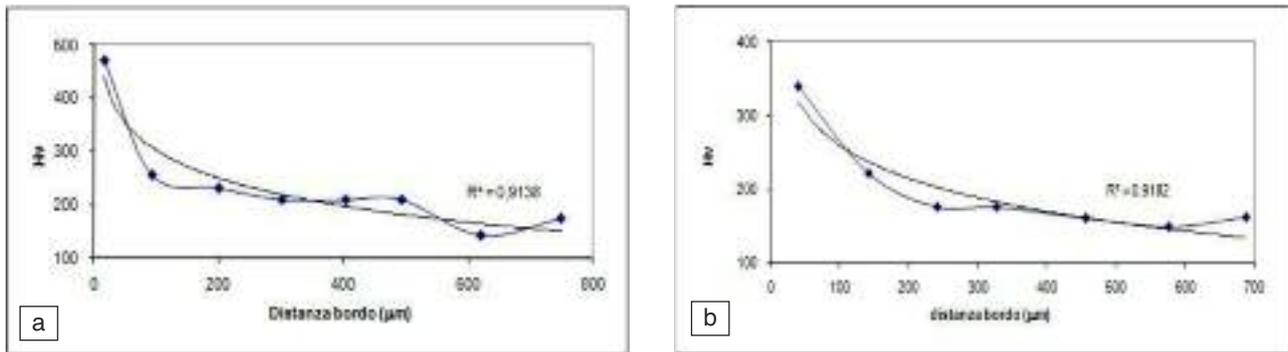


FIG. 4 Andamento della microdurezza in funzione della distanza dalla superficie interna dei tubi a) 304HCu e b) S304H "shoot peened".

Hardness profile for 304 HCu (a) and S304H (b) in shoot peened conditions.

I relativi profili di microdurezza Vickers (HV50) sono riportati in figura 4.

La penetrazione del trattamento di peening è nell'ordine dei 100-200 μm.

PARTE SPERIMENTALE

Prove in termobilancia

Le prove di termogravimetria in continuo in termobilancia, ossia la registrazione della variazione del peso di un provino nel tempo, hanno permesso di risalire alla cinetica di ossidazione a caldo e quindi di risalire al meccanismo di formazione degli ossidi. Per queste prove sono stati utilizzati provini di circa 1,5 x 1,5 cm. Le condizioni di prova erano ossigeno puro a 900°C per 7 giorni (10 giorni per la lega 617). La scelta della temperatura di prova è stata fatta su base cinetica, unicamente per rispettare delle precise tempistiche sperimentali. La portata del gas era pari a 15NI/h, valore scelto sulla base di test preliminari su provini di acciaio 347HFG.

Prove in forno tubolare

Le prove in forno tubolare in condizioni discontinue avevano lo scopo di preparare campioni per i successivi esami al SEM-EDS e per gli esperimenti elettrochimici.

I trattamenti di ossidazione a caldo sono stati condotti a 900°C (700°C per il 304HCu a causa di fenomeni di spalling riscontrati in fase di raffreddamento) per 1-7 giorni in flusso di ossigeno (5NI/h).

Prove elettrochimiche

La caratterizzazione elettrochimica dei campioni "as received" e dopo ossidazione termica è consistita nella registrazione delle curve di polarizzazione potenziodinamica in una soluzione 3M H₂SO₄ + 0,7M NaCl a 25 ± 1 °C.

I campioni utilizzati erano quelli ottenuti dalle prove in forno tubolare.

Gli esperimenti sono stati condotti in una cella a tre elettrodi opportunamente modificata per ospitare campioni non planari, direttamente prelevati dal tubo. Come elettrodo di riferimento si è utilizzato un elettrodo a calomelano saturo (SCE) e come contro elettrodo una spirale di Pt.

Le curve di polarizzazione sono state registrate con una velocità di scansione pari a 0,166 mV/s, dopo un periodo di stabilizzazione al potenziale di circuito aperto di 30 minuti.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Prove in termobilancia

In figura 5 sono riportati i profili termogravimetrici dell'acciaio 347HFG in atmosfera di ossigeno a 900°C, in funzione della por-

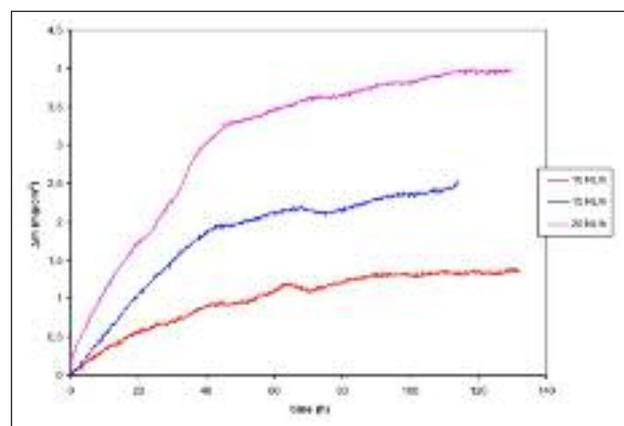


FIG. 5 Profilo termogravimetrico del 347HFG a 900°C per diversi flussi di O₂.

Thermogravimetric profile of 347HFG at 900°C and different flow rates of oxygen.

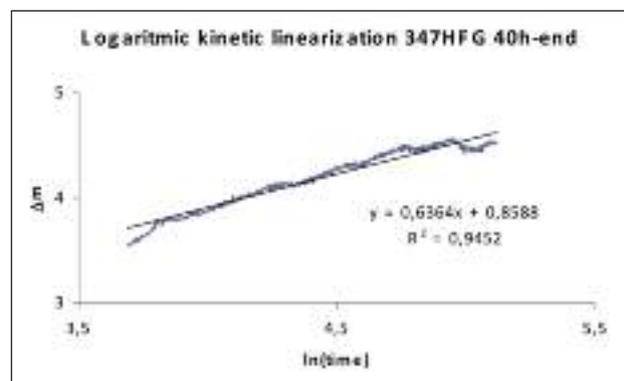


FIG. 6 Linearizzazioni dei profilo termogravimetrico del 347HFG a 15 NI/h.

Thermogravimetric profile linearization of 347HFG at 15 NI/h.

tata del gas. Il flusso non altera la cinetica del processo ma influisce sull'effettiva variazione di massa. A seguito di tali risultati si è deciso di optare per flusso di 15 NI/h nelle successive prove. La linearizzazione del tracciato termogravimetrico limitato alle prime 40h rivela una cinetica di tipo parabolico attribuibile alla formazione di un ossido compatto e protettivo. Per tempi più lunghi si può assumere un andamento misto parabolico-logaritmico al quale può corrispondere la crescita

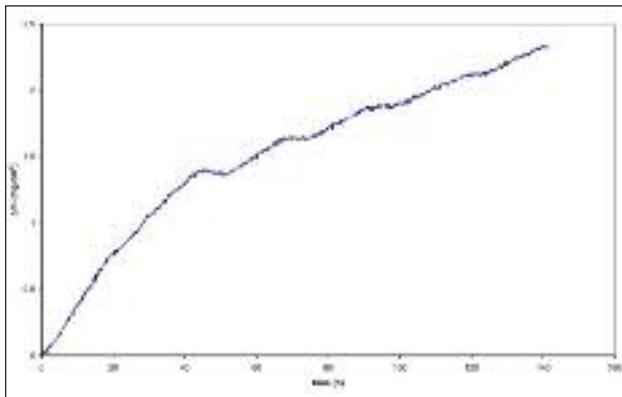


FIG. 7 *Profilo termogravimetrico del 304HCu a 900°C e O₂ al flusso di 15 NI/h.*

Thermogravimetric profile of 304HCu at 900°C and 15NL/h flow rate of oxygen.

di un ossido ricco di cavità da migrazione cationica. Il profilo termogravimetrico del 304 HCu (figura 7) non mostra la presenza di alcun plateau, ma una apparente successione di andamenti parabolici attribuibili ad una alternanza di crescita e spalling dell'ossido. L'acciaio inossidabile 310N mostra un buon fitting con una cinetica di tipo parabolico. Infine la lega 617 esibisce un tracciato termogravimetrico

simile ma con una crescita superiore dell'ossido superficiale attribuibile alla differente composizione della matrice.

Prove in forno tubolare

Le micrografie SEM delle sezioni dei tre acciai dopo ossidazione per 7 giorni a 900°C (700°C per il 304HCu) sono mostrate nelle figure seguenti.

Lo spessore medio del film di ossido è 5-15 µm per il 347HFG e alcuni µm per il 310N. Nel caso del 304 HCu si notano evidenti segni di spalling.

Le mappe EDS rivelano la composizione di tali ossidi. Il 347HFG esibisce una struttura a tre strati, ossido di cromo a contatto con la superficie del metallo, ossido misto ferro e cromo intermedio (probabilmente spinello) ed ossido di ferro esternamente.

Nel caso del 304HCu, dove ancora sono visibili tracce del film di ossido, si riscontra una struttura essenzialmente duplex che consiste in ossido di cromo (strato interno) e di ferro (strato esterno). Il 310N esibisce un film di ossido uniforme costituito essenzialmente da ossido di cromo.

Prove elettrochimiche

Le curve di polarizzazione delle leghe oggetto dello studio sono mostrate in figura 15 in funzione della durata del trattamento di ossidazione termica.

Tutti gli acciai in condizione "as received" esibiscono un comportamento attivo-passivo nella soluzione di prova. Più in dettaglio, il meccanismo di passivazione passa attraverso tre di-

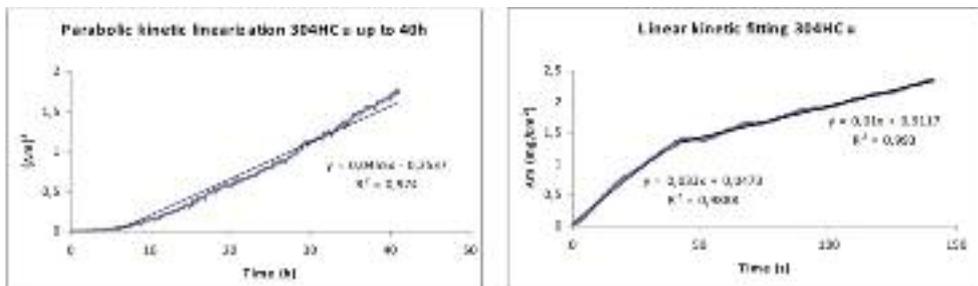


FIG. 8 *Linearizzazioni del profilo termogravimetrico del 304HCu.*

Thermogravimetric profile linearization of 304HCu at 15 NI/h flow rate of oxygen.

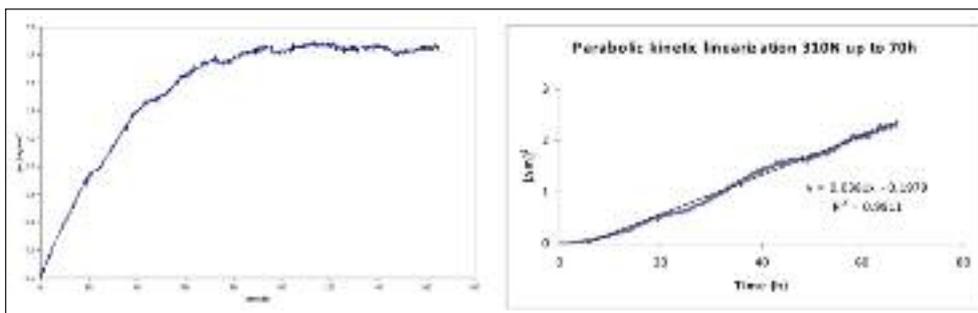


FIG. 9 *Profilo termogravimetrico e linearizzazione del 310N a 900°C e O₂ al flusso di 15 NI/h.*

Thermogravimetric profile and linearization of 310N at 900°C and 15 NI/h O₂ flux.

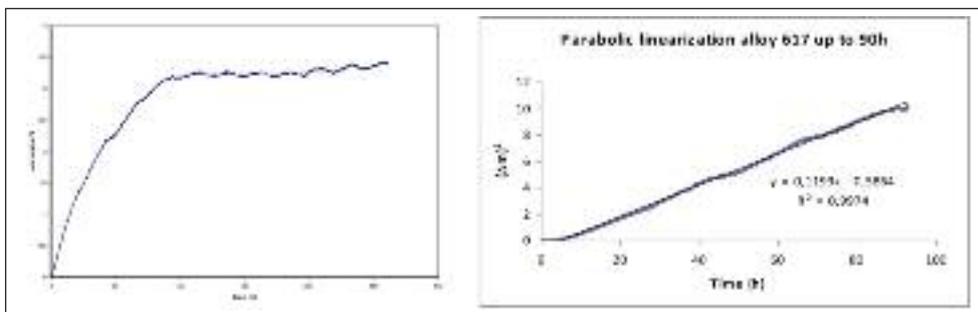


FIG. 10 *Profilo termogravimetrico e linearizzazione della lega 617 a 900°C e O₂ al flusso di 15 NI/h.*

Thermogravimetric profile and linearization of alloy 617 at 900°C and 15 NI/h O₂ flux.

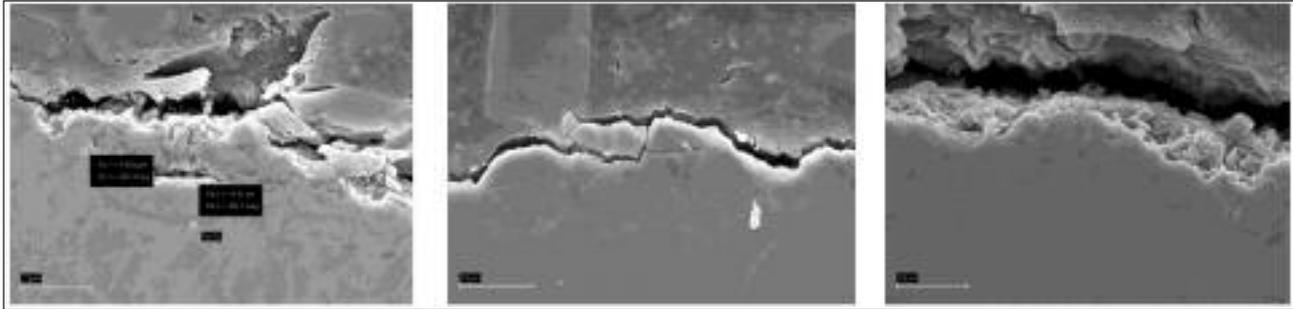
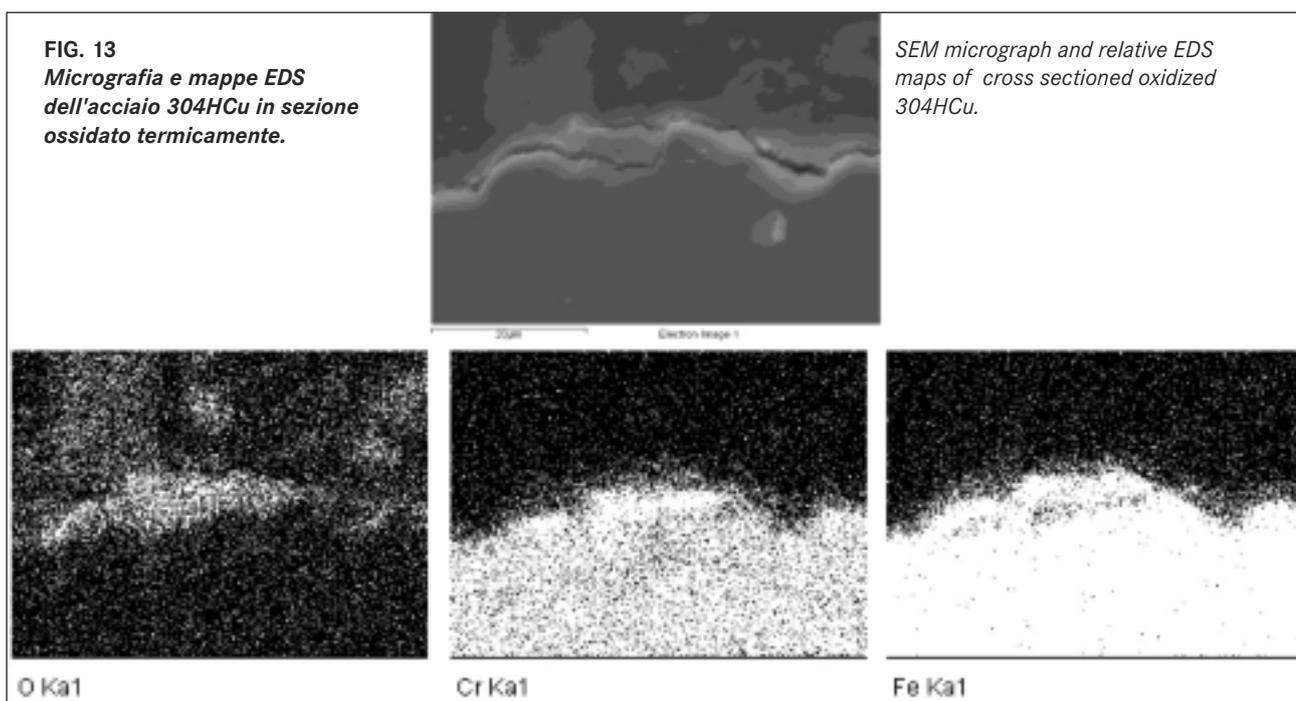
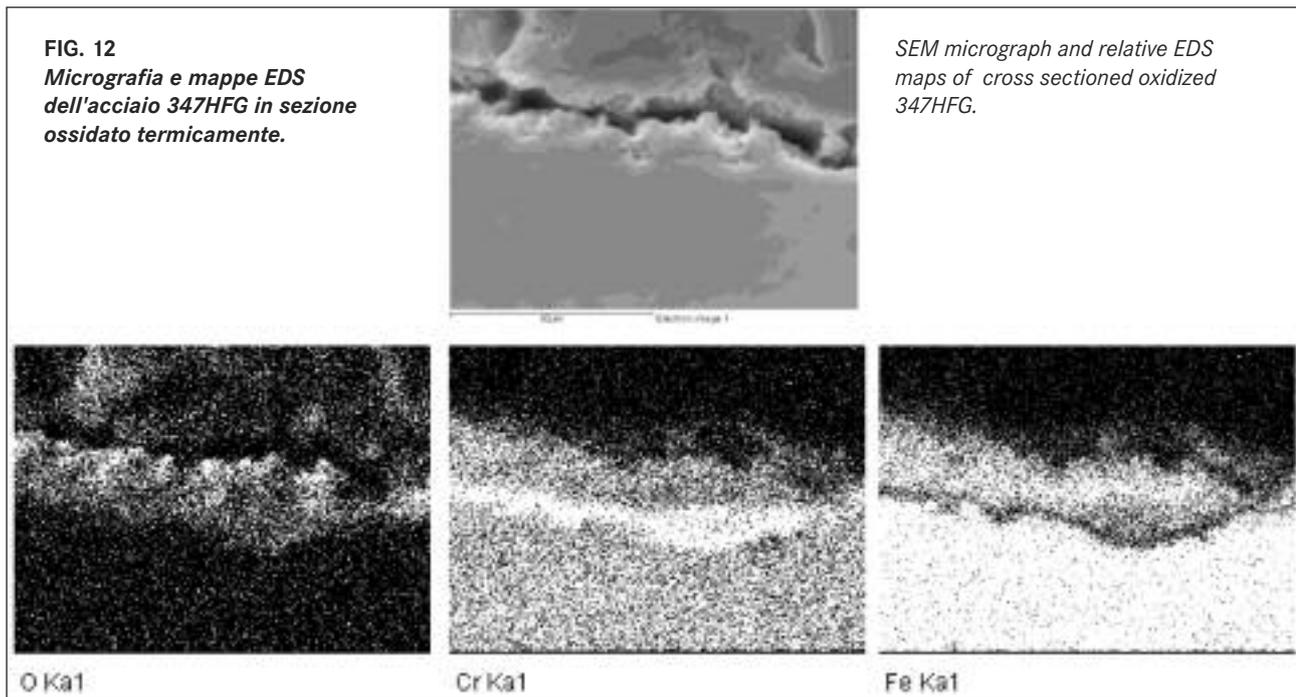


FIG. 11 *Micrografie SEM delle sezioni degli acciai 347HFG, 304HCu e 310N dopo ossidazione termica.*
SEM micrographs (2000x) of cross sectioned oxidized SS: a) 347HFG, b) 304HCu, c) 310N.



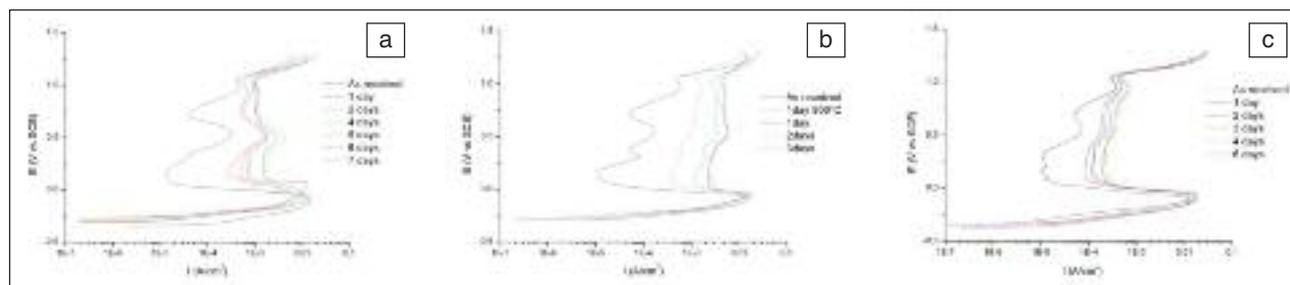
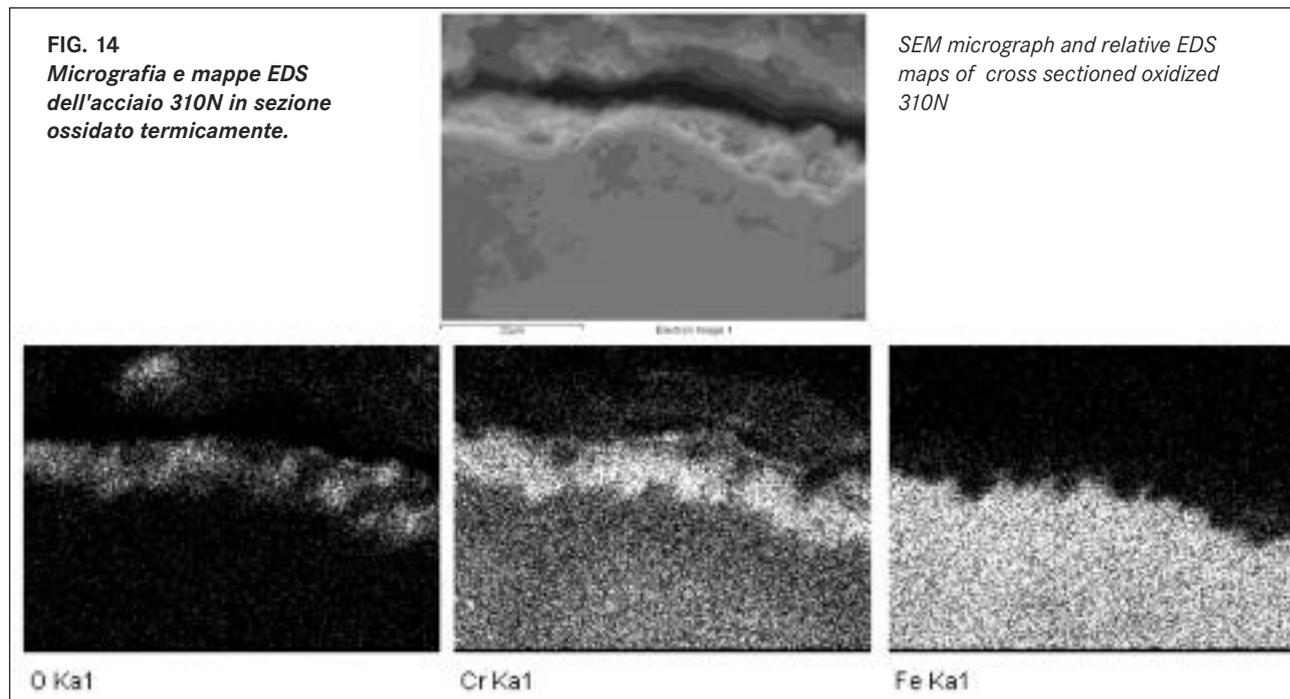


FIG. 15 Curve di polarizzazione potenziodinamica per gli acciai a) 347HFG, b) 304HCu e c) 310N in condizioni "as received" e dopo ossidazione termica.

Potentiodynamic polarization curves of a) 347HFG SS, b) 304HCu SS c) 310N SS, "as received" and after thermal oxidation.

versi stadi di passività secondaria la cui natura sarà investigata mediante l'utilizzo della spettroscopia XPS.

I provini ossidati mantengono la corrente critica di passivazione del campione "as received", mentre gli altri stadi di passività tendono ad annullarsi o a confondersi col procedere della durata del trattamento di ossidazione termica.

CONCLUSIONI

Sulla base dei risultati sopra riportati si può affermare che l'acciaio 304HCu evidenzia prestazioni più ridotte dal punto di vista della resistenza ad ossidazione termica, rispetto ad acciai più nobili che esibiscono la formazione di film protettivi più stabili e compatti nel tempo.

I risultati della caratterizzazione elettrochimica condotta sui campioni ossidati termicamente confermano che l'acciaio inossidabile AISI 310N esibisce il miglior comportamento nei con-

fronti dell'ossidazione termica, incoraggiando quindi l'utilizzo di tecniche elettrochimiche nello studio dei processi di corrosione ad alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bregani F., Corrosione in impianti di potenza, ENEL/CRTN (1988)
- [2] Viswanathan R., Sarver J. et al., J. Mat. Eng. Perf., 15 (2006) p. 255-274
- [3] Meetham G. W., J. Mat. Sci., 26 (1991) p.853-860
- [4] Sasmal B., J. Mat. Sci., 32 (1997) p.5439-5444
- [5] Gao M., Wei R. P., Scripta Metall. Mater., 32 (1995) p. 987-990
- [6] Sourmail T., Mat. Sci. Tech., 17 (2001) p.1-14
- [7] Cabrera A. L., J. Vac. Sci. Tech. A, 7 (1989) p.2681-2687
- [8] Grabke H.J., Auer W. et al., Werk. Und Korr., 44(1993) p.345-350
- [9] Trindade V.B., Krupp U., Mat. And Corr., 56 (2005) p.785-790
- [10] Quaddakers W.J., Zurek J. et al., JOM, 61 (2009) p. 44-50

Abstract**Hot oxidation of high-alloy materials for boiler tubes**

Keywords: corrosion, coatings, environment

When speaking about power plants, both emission and efficiency are to be taken into account. For thermoelectrical plants, these concepts are strictly correlated since, the highest efficiency, the lowest CO₂ emissions. Increase in efficiency calls for improvement of combustion parameters. For instance, higher flame temperature leads to increase of operating steam pressure and temperature. This increase is limited by the structural materials used for the most critical sections of the plant, such as boiler tubes and turbine.

Nowadays, the most used material for boiler tubes is Type P91 carbon steel, though the use of high alloyed SS has increased in the last 15 years. As a result, increment in vapor parameters from 540°C, 270 atm (P91) up to 600°C, 300 atm (austenitic stainless steels) has been experienced. For temperatures close to 700°C, Ni-alloys have been used as materials for steam tubes.

The main reason for temperature and pressure limitations is the occurrence of hot corrosion phenomena on tube surfaces both at steam and flame side.

Chromium is the key element for the SS oxidation behavior, the corrosion resistance being correlated to its ability to form a chromia-based protective layer. In oxidant environment, the highest the Cr content and surface availability, the densest the oxide layer, which makes the material more resistant to aggressive environment and higher temperatures (sulphur, chlorine, molten salts, carburizing atmosphere, etc.). In this respect, grain size, surface state, intermetallic phases and alloy composition are very important.

Apart carbon steels, as SSs are used, negligible corrosion is observed at the flame side if combustion is performed in air excess using a clean fuel (low content of contaminants). It follows that a correct material selection is often sufficient.

At the steam side, problems are more serious as the working conditions along the tube are different, thus leading to the presence of liquid water at the pipe inlet and overheated steam at the outlet. The oxide scale usually grows more rapidly to higher thickness as temperature increases. This is not always good, since as the oxide scale grows a corresponding thickness reduction is observed which leads to higher creep susceptibility. The latter is however usually considered during design.

Actual problems associated with steam side oxidation are related to oxide scale thermal insulation and spalling in exercise, which can damage the turbine.

The aim of this work has been the study of corrosion and oxidation behavior of some conventional and more recent SSs for high temperature applications, to verify their possible use under higher operative conditions than usual (temperature up to 900°C).

The experimental work was addressed to the following commercial alloys: AISI 304 HCu, 347 HFG (FG stands for "fine grain") and 310N stainless steels. All materials were supplied in the form of solution annealed seamless tubes. 304 HCu was also furnished as shoot peened.

The first activity was characterization of the microstructure of the alloys by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Thermal stability checked by thermogravimetry in the range 700-900°C. Morphology and composition of the oxide scales formed at high temperature were investigated by SEM-EDS, while the protective behavior of oxides was tested by electrochemical techniques.