

■ C O R R O S I O N E ■

Resistenza a corrosione ad alta temperatura di acciai al carbonio in presenza di sali fusi di vanadio

E. Sivieri, F. Mazza, S.P. Trasatti, G. Termignone

Il vanadio è presente in natura sotto numerose forme, sia nelle rocce ignee sia nei combustibili liquidi (petrolio); è sicuramente litofilo, cioè presente sotto forma di ossido, e si trova nella litosfera ossifilica superiore. Il vanadio si trova anche nella biosfera, nel sangue di alcuni molluschi, ed è strettamente associato alla materia organica nei carboni sedimentari e nei petroli grezzi.

In base alla provenienza del petrolio e alla sua lavorazione (1) avremo varie composizioni e varie concentrazioni. Il vanadio è principalmente presente sotto forma di porfirina, formata da quattro anelli pirrolici che inizialmente chelano un atomo di nichel; in seguito alle alte temperature esso viene sostituito da un atomo di vanadio (2). In base alla concentrazione di questi sali si possono classificare vari petroli; infatti i petroli grezzi originari delle fonti rocciose contengono un rapporto di Ni/V che rispecchia quello presente nella materia organica originaria. Invece grezzi ad alto contenuto paraffinico hanno bassa densità e basso contenuto di resina e di asfaltene e contengono solo tracce di porfirina e quindi vanadio (3-5). A seguito del processo di combustione questi sali si trasformano in ossidi a varia stechiometria, che possono formare tra loro miscele eutettiche bassofondenti in grado di creare all'interno della camera di combustione condizioni particolarmente aggressive. I sali presi in considerazione nell'ambito di questo lavoro sono stati V_2O_5 , $NaVO_3$, una miscela $2NaVO_3-5V_2O_5$ (NV_3) e una miscela $10NaVO_3-7V_2O_5$ (NV_6), entrambe di composizione eutettica.

Parole chiave: corrosione, acciaio, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

La corrosione ad alta temperatura in presenza di sali fusi è un fenomeno che riguarda molti settori dell'industria moderna. Questo tipo di corrosione avviene in presenza di un sottile strato di sale fuso, di alta temperatura e di un ambiente anche blandamente ossidante. Gli ambiti industriali interessati sono principalmente quello degli impianti di produzione di energia elettrica alimentati con derivati del petrolio, degli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani, dei turbo gas, dell'industria automobilistica e dell'industria petrolchimica in generale.

In particolare, la corrosione ad alta temperatura in presenza di sali fusi di vanadio si verifica in tutte le apparecchiature che utilizzano combustibili fossili (es. caldaie, turbine). Infatti il vanadio è presente, in quantità che variano in base alla provenienza geologica del prodotto, in tutti gli oli grezzi, e che permangono, a seconda delle lavorazioni di raffinazione, in quantità variabile nel combustibile utilizzato. Oltre al vanadio possono essere presenti altri elementi aggressivi quali il sodio, lo zolfo e il cloro a seconda delle lavorazioni successive all'estrazione del grezzo.

Questi elementi, se non opportunamente rimossi, si depositano durante la combustione sulla superficie dei tubi bollitori in camera di combustione e sui tubi dei surriscaldatori, creando un ambiente estremamente aggressivo in grado di promuovere sia corrosione ad alta temperatura sia corrosio-

ne da fouling.

Infatti, durante la combustione, gli elementi inquinanti vengono ossidati a composti con più elevato numero di ossidazione formando ossidi come V_2O_5 , SO_2 e SO_3 (6). Questi ossidi interagiscono con i sali depositati formando vanadati, solfati e cloruri responsabili della corrosione.

Nel caso, ad esempio, di impianti termoelettrici che utilizzano oli combustibili la corrosione ad alta temperatura dovuta ai vanadati si verifica a livello dei tubi riscaldatori e surriscaldatori, mentre se utilizzano carbone la corrosione è dovuta ai cloruri e ai pirosofati presenti nei tubi degli evaporatori. Per sopperire a questi problemi di corrosione è necessaria una adeguata progettazione e una corretta scelta dei materiali da costruzione, per cercare di mantenere questi problemi a livelli accettabili. Ulteriore accorgimento da utilizzare è il controllo della temperatura e la scelta adeguata dei materiali: il primo per mantenere la temperatura, almeno nei limiti del possibile, al di sotto del punto di fusione dei sali (nel nostro caso dipendente dal rapporto sodio/vanadio), in modo da impedire o quanto meno contrastare la formazione del film di sali fusi, il secondo per prevenire eventuali fenomeni di corrosione scegliendo materiali adeguati, nei limiti dell'economicità.

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di valutare il comportamento di due acciai al carbonio a differente tenore di cromo (7-8) in seguito ad attacchi da sali di vanadio ad alta temperatura. Si tratta di due acciai bassoalegati, ma con una composizione chimica in grado di conferire caratteristiche molto indicate per l'utilizzo come tubi riscaldatori e surriscaldatori nei generatori di vapore. Essi sono stati scelti in quanto ci è sembrato interessante valutare l'effetto di una percentuale di cromo non particolarmente alta (ma comunque in grado di far aumentare il prezzo commerciale della lega) sulla resistenza a corrosione in condizioni di alta temperatura.

E. Sivieri, F. Mazza, S. P. Trasatti, G. Termignone
Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica
Università degli Studi di Milano
Via C. Golgi 19 - 20133 Milano

Memoria presentata alla VI edizione delle Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione, Senigallia, Ancona 29/06-01/07 2005.

Sigla	C	Cr	Ni	Mo	N	Si	Mn	Cu	V	Ti	W
Acciaio A	0.06	2.12	0.13	0.11	0.01	0.26	0.46	0.14	0.21	0.02	1.58
Acciaio B	0.10	8.34	0.15	0.88	0.04	0.22	0.34	0.12	0.20	-	-

Tabella I – Composizione in peso degli acciai studiati.

Table I – Chemical composition (wt) of the studied steel.

MATERIALI E DISPOSIZIONE SPERIMENTALE

La composizione chimica dei materiali metallici studiati nel corso del presente lavoro è riportata in Tab. I. Sono due acciai di produzione industriale con differenti tenori di cromo (2.12 e 8.34%) indicati per tubi ebollitori in camera di combustione di generatori di vapore.

Il tenore di nichel risulta molto basso (rispettivamente 0.13 e 0.15%) pari a quello del rame, aggiunto in lega per migliorare la lavorabilità dei materiali. L'aggiunta di Mo dovrebbe migliorare le caratteristiche meccaniche a temperature elevate, mentre il Cr aumenta, in particolare, la resistenza allo spalling prolungato e la durata all'impiego alle alte temperature. Sono state effettuate prove in discontinuo (in forno tubolare con determinazione delle variazioni in peso prima e dopo la prova) e prove in continuo, mediante l'utilizzo di una termobilancia.

La termobilancia utilizzata è una Gibertini con una precisione $\pm 0,1$ mg, una temperatura massima di lavoro di 950°C nella camera di reazione e una temperatura oscillante tra i 23°C e i 25°C nella zona contenente la parte elettronica. Allo scopo di immagazzinare i dati in continuo essa è stata interfacciata ad un computer in grado di rilevare i dati ogni 10 minuti lungo tutta la durata della prova. Il piattello che porta il campione ed il filo che lo collega all'apparato di misura sono in platino per garantire l'inerzia dell'ambiente. Per limitare il contatto dei meccanismi di misura con i gas corrosivi, si è provveduto ad asportare questi ultimi tramite una pompa ad acqua, operante nella zona di raccordo della bilancia e ad iniettare elio nella parte alta che contiene l'apparato di misura. In tutte le prove effettuate in forno e in termobilancia si è lavorato in flusso laminare di aria sul campione, con una portata di 20 Nl/h. Questo ha garantito un ambiente ossidante, fornendo continuamente ossigeno alla reazione di corrosione e di ossidazione. I sali presi in considerazione in questo lavoro sono stati principalmente V_2O_5 e $NaVO_3$. Oltre a questi, sono state provate alcune loro miscele eutettiche ($NV_3:2NaVO_3-5V_2O_5$; $NV_6:10NaVO_3-7V_2O_5$) potenzialmente molto aggressive ad alte temperature, in quanto bassofondenti. La scelta della temperatura di lavoro ha creato qualche problema; operando infatti alle temperature di fusione dei sali e delle miscele ricavate dai relativi diagrammi di stato, le velocità di corrosione risultavano analoghe a quelle ottenute in assenza di sali. La registrazione dei termogrammi ha permesso di determinare le reali temperature di fusione dei singoli sali e delle miscele eutettiche, consigliando di operare ad una temperatura superiore di 30-50° C ai diversi punti di fusione, in modo tale da garantire la presenza di una fase liquida sulla superficie dei campioni e di mantenere bassa la tensione di vapore dei sali, evitandone una evaporazione troppo elevata. I campioni analizzati sono stati ricavati da tubi di produzione commerciale, per fresatura in modo da ottenere provini piani di area superficiale omogenea delle dimensioni medie di 20 x 10 x 2 mm. Questi sono stati lucidati con carte abrasive ad umido a granulometria decrescente fino a 800 grit in modo da ridurre la rugosità superficiale e asportare gli eventuali ossidi superficiali. Si è provveduto a sgrassarli con alcool etilico in ultrasuoni per 5 minuti e ad asciugarli tramite getto d'aria calda. In seguito, si è misurata l'area superficiale con un calibro di precisione ed il peso tramite una bilancia analitica con precisione $\pm 0,1$ mg. La deposizione dei sali e delle mi-

scie è stata effettuata con diverse modalità, a seconda delle loro caratteristiche chimiche. Per la deposizione di $NaVO_3$, solubile in acqua, è stata preparata una soluzione acquosa sovrasatura. Questa, una volta portata all'ebollizione, è stata spruzzata sul campione preventivamente riscaldato su piastra riscaldante. Durante questa fase si è controllato il peso del provino per ottenere la deposizione del metavanadato in quantità corrispondente a circa 4 mg/cm². Per V_2O_5 , che non è solubile in acqua, è stata preparata una sospensione in alcool metilico, in quantità tali da avere una rapida ma precisa deposizione del sale sul campione. Quindi, come per il sodio metavanadato, la sospensione di V_2O_5 , sotto continua agitazione, è stata spruzzata su provini preriscaldati. Anche per ognuna delle miscele dei due sali ($2NaVO_3 \cdot 5V_2O_5$ e $10NaVO_3 \cdot 7V_2O_5$) è stata preparata una sospensione in alcool etilico e si è operato come per i sali appena descritti. Microscopia OM e SEM sono state usate come tecniche di supporto per la valutazione delle morfologie di attacco e della natura dei prodotti di corrosione.

RISULTATI SPERIMENTALI

Date le difficili condizioni di utilizzo della termobilancia che, nonostante le precauzioni precedentemente descritte, non possono escludere danneggiamenti della parte elettronica di pesata, è stata inizialmente e periodicamente effettuata una curva di taratura su un campione di ferro ARMCO in flusso di aria, a 900° C per 48 ore.

L'andamento parabolico della variazione in peso in funzione del tempo è stato assunto come indice di un corretto funzionamento del sistema. Dal momento che, per le ragioni suddette, soprattutto per l'acciaio A si è operato a varie temperature, è stata esaminata la cinetica di ossidazione nei vari casi (Fig. 2).

In assenza di sali l'aumento della temperatura provoca un incremento della velocità di corrosione, con andamenti di tipo parabolico nel tempo. Per valutare l'influenza della temperatura sulla cinetica di ossidazione dell'acciaio A in presenza di sola aria, è stata determinata la costante di velocità (k) per ciascuna delle curve di ossidazione mostrate in Fig. 2, tramite la relazione $(\text{Var P})^2 = k \cdot t$. Diagrammando i valo-

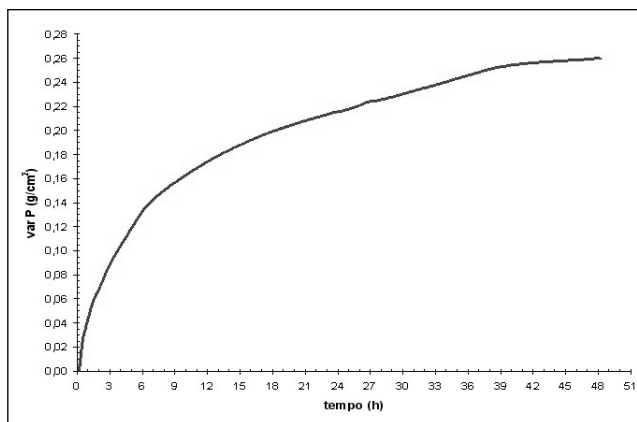


Fig. 1 – Curva di taratura su Fe ARMCO a 900° C per 48 ore in aria.

Fig. 1 – Setting curve of Fe ARMCO at 900° C for 48 hours in air.

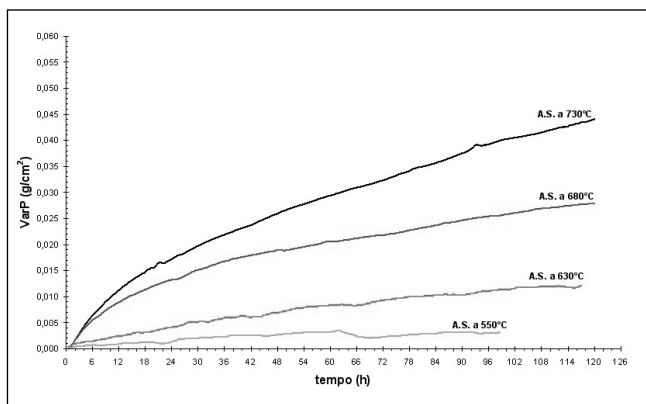


Fig. 2 – Variazioni in peso dell'acciaio A a diverse temperature in aria.

Fig. 2 – Weight variation of the A steel at various temperatures in air.

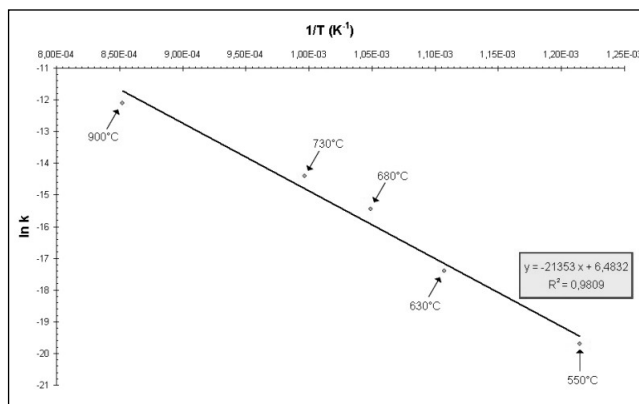


Fig.3 – Aumento in peso dell'acciaio A in aria a diverse temperature in aria.

Fig. 3 – Weight gain of the A steel at various temperatures in air.

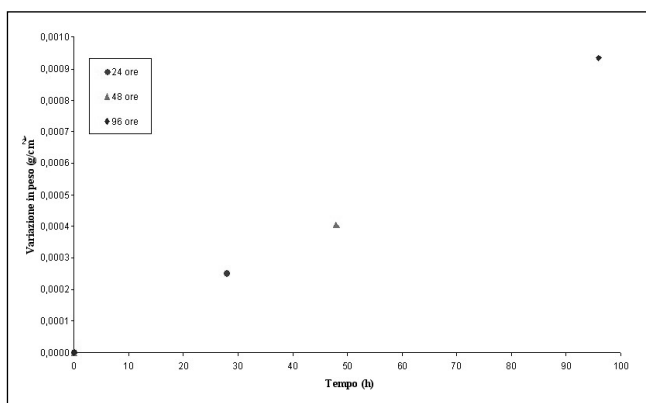


Fig. 4 – Velocità di ossidazione dell'acciaio B a diversi tempi a 730° C..

Fig. 4 – Oxidation rate of the B steel at different times at 730° C.

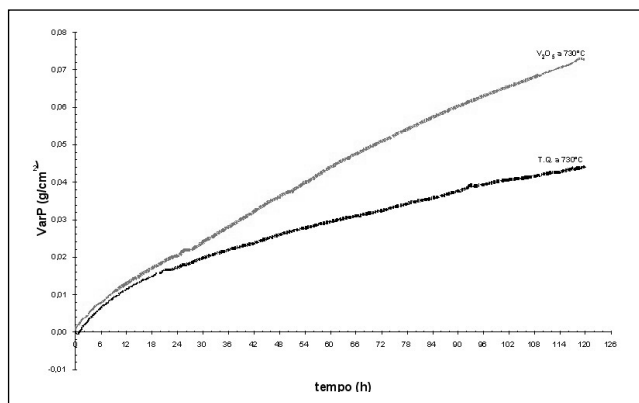


Fig. 5 – Cinetica di corrosione dell'acciaio A a 730° C in presenza di V₂O₅.

Fig. 5 – Corrosion kinetic of the A steel at 730° C in presence of V₂O₅.

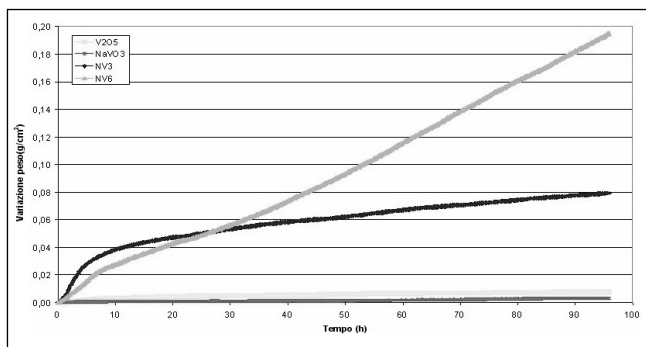


Fig. 6 – Velocità di corrosione dell'acciaio B a 730° C in presenza dei vari sali ottenute da prove in termobilancia.

Fig. 6 – Corrosion rates of the B steel in presence of various salts in thermobalance.

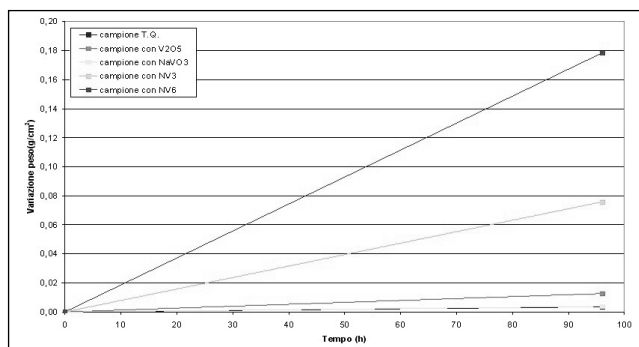


Fig. 7 – Velocità di corrosione ottenute da prove in discontinuo in presenza dei vari sali.

Fig. 7 – Corrosion rates of the B steel obtained by discontinuous test in presence of various salts.

ri di k come logaritmo naturale in funzione del reciproco della temperatura si osserva (figura 3) una buona linearità tra i dati, con $R^2 = 0,9809$.

Per quanto riguarda l'acciaio B, sul quale si è operato solo a 730° C, si è provveduto semplicemente ad una curva di taratura per controllare la cinetica di ossidazione nel tempo (Fig. 4).

Il confronto tra le due figure evidenzia a 730° C dopo 98 ore per l'acciaio A un aumento in peso di 0.045 g/cm² e di 0.001 g/cm² per l'acciaio B.

L'influenza dei sali sulle corrosione dei due acciai è illustrata nelle seguenti figure.

La Fig. 5 illustra il confronto tra il comportamento dell'ac-

ciaio A in assenza ed in presenza di V₂O₅. L'andamento del fenomeno di corrosione è piuttosto lineare e la pendenza è molto elevata. Nelle prime 28 ore segue parallelamente l'andamento della prova in assenza di sale, poi si discosta ed aumenta sempre più fino ad assumere un aspetto lineare, con aumenti in peso circa doppi. In assenza di V₂O₅ l'acciaio si ricopre di un film protettivo, compatto e aderente, come confermato dalle analisi microscopiche, in grado di rallentare il processo corrosivo; la presenza del sale sulla superficie dell'acciaio impedisce la formazione di uno strato d'ossido protettivo, e di conseguenza la corrosione progredisce. E' particolarmente significativo che, almeno in riferimento alla durata della prova, tale aumento evidenzia un andamento li-

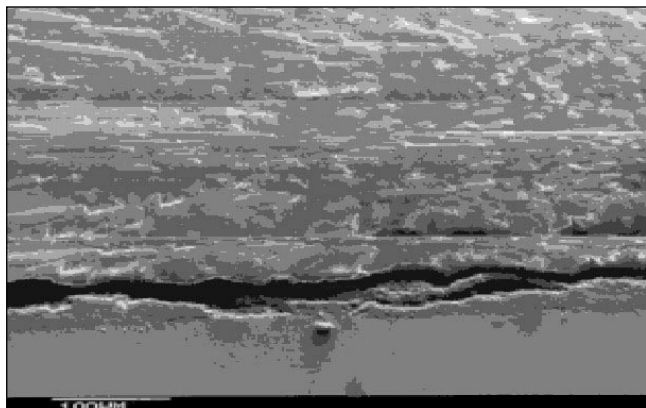


Fig. 8 – Strato compatto di prodotti di corrosione prodotto da V_2O_5 su acciaio B (SEM 200X).

Fig. 8 – Compact layer of corrosion products produced by V_2O_5 on the B steel (SEM 200X).

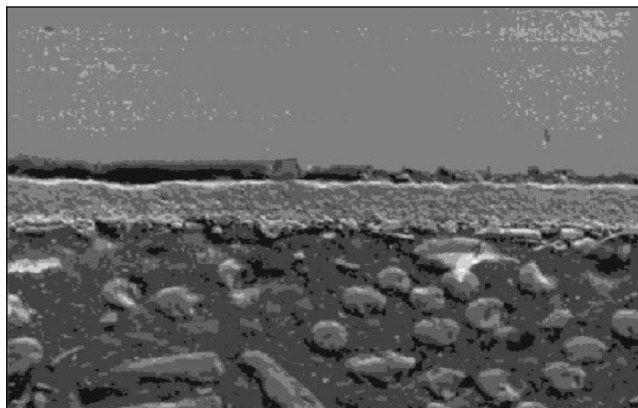


Fig. 9 – Strato compatto di prodotti di corrosione prodotto da $NaVO_3$ su acciaio B (SEM 500X).

Fig. 9 – Compact layer of corrosion products produced by $NaVO_3$ on the B steel (SEM 500X).

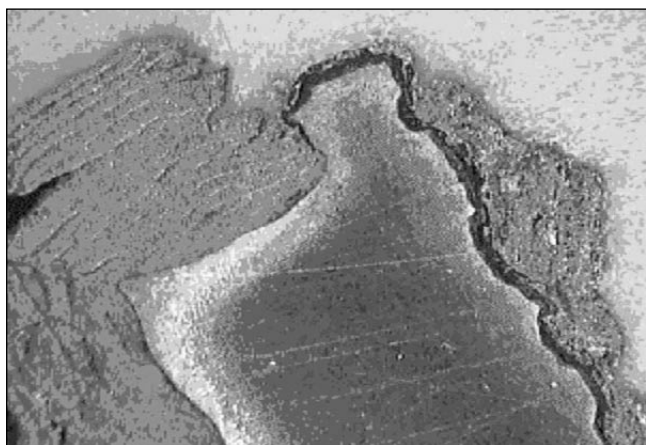


Fig. 10 – Strato poroso e poco aderente prodotto da NV_3 su acciaio B (OM 35X).

Fig. 10 – Porous and poorly adherent layer produced by NV_3 on the B steel (OM 35X).



Fig. 11 – Strato poroso e poco aderente prodotto da NV_6 su acciaio B (OM 35X).

Fig. 11 – Porous and poorly adherent layer produced by NV_6 on the B steel (OM 35X).

neare. Le prove effettuate con gli altri sali danno dei risultati del tutto analoghi, sia come andamento, sia come valori di velocità di corrosione. La Fig. 6 riporta le variazioni in peso in funzione del tempo ottenute in termobilancia per l'acciaio B in presenza dei vari sali e loro miscele.

La Fig. 7 riporta i dati ottenuti nelle stesse condizioni chimico-fisiche, ma in modo discontinuo mediante prove in forno. Appare evidente la quasi nulla aggressività di $NaVO_3$, confrontabile con l'ossidazione in assenza di sali, la bassa aggressività di V_2O_5 e della miscela NV_3 , che presentano una cinetica di tipo parabolico, quindi di tipo autorallentante, mentre NV_6 presenta, almeno nelle prime 100 ore, una cinetica di tipo lineare che potrebbe portare a velocità di corrosione decisamente insidiose. Per quanto riguarda la morfologia dei prodotti di corrosione, mentre nel caso di V_2O_5 e di $NaVO_3$ si nota la formazione di un sottile, aderente e compatto strato (Fig. 8-9), nel caso di NV_3 (Fig. 10) e di NV_6 (Fig. 11) i prodotti di corrosione risultano porosi, non aderenti e poco protettivi.

CONCLUSIONI

I risultati sperimentali e la documentazione raccolta nella fase della caratterizzazione dei provini ci permettono di trarre le seguenti conclusioni:

La corrosione presentata dai tre sali è generalizzata e non si verificano fenomeni di corrosione locale come ad esempio

pitting. Tutti i sali ossidano il metallo e lo impoveriscono di Cr che dà proprietà anticorrosive al metallo. Il sale più aggressivo risulta essere la miscela NV_6 ($10NaVO_3 - 7V_2O_5$) che tende a formare uno strato di prodotti di corrosione molto voluminoso, poco aderente e, di conseguenza, poco protettivo. Il secondo sale più aggressivo è NV_3 ($2NaVO_3 - 5V_2O_5$) che forma un ossido abbastanza voluminoso e friabile. I sali meno aggressivi sono i sali puri cioè V_2O_5 e $NaVO_3$ che formano un strato molto fine di ossido, che non fanno variare notevolmente le dimensioni del campione e che fanno registrare velocità di corrosione accettabili.

La corrosione a questa temperatura è dovuta più che alla percentuale di vanadio presente nei sali, alla capacità di assorbire ossigeno e quindi nel nostro caso il sale più aggressivo è NV_6 seguito dalla miscela NV_3 e infine dai due sali puri V_2O_5 e $NaVO_3$. La miscela NV_6 presenta, almeno nelle prime 120 ore, una cinetica di corrosione di tipo lineare, che sta a significare che il film superficiale formato risulta poco protettivo nei confronti del metallo a causa della porosità degli ossidi e dei prodotti di corrosione che si formano nelle condizioni sperimentali scelte. La miscela NV_3 e $NaVO_3$ producono un fenomeno di corrosione con andamento parabolico, che indica una velocità di corrosione elevata nelle prime 50 ore; in seguito si ha la formazione di un film superficiale abbastanza protettivo che rallenta notevolmente il processo proteggendo il metallo. Le micrografie al microscopio metallografico hanno evidenziato in certi casi (soprattutto per l'acciaio B) la precipitazione di carburo di Cr

che provoca una più alta suscettibilità alla corrosione e quindi un successivo infragilimento del materiale come confermato dalle fotografie al SEM.

Dal paragone tra i due materiali, è evidente come sul materiale più ricco in cromo la corrosione sia frenata dalla presenza di una percentuale maggiore di questo elemento. Questo sta a significare che per ottenere materiali utilizzabili con buone prestazioni in ambienti più aggressivi bisognerà utilizzare acciai più altolegati mentre per ambienti meno aggressivi potranno essere utilizzati materiali con minor presenza di eteroatomi.

Per quanto riguarda l'aspetto economico, come già detto, l'utilizzo di un materiale come l'acciaio B può significare un maggior costo iniziale ma comporta anche una diminuzione dei costi di gestione sul lungo termine.

Questo lavoro è stato parzialmente finanziato con fondi First dell'Università degli Studi di Milano.

BIBLIOGRAFIA

1) G.M. Stella, E. Sivieri, R. Cristina Reggiani, "Corrosione di leghe metalliche ad alto tenore di cromo e nichel in

presenza di depositi salini fusi", Convegno AIM, Milano, 20-21 Ottobre 1987, pp.107-116.

- 2) K. Rankama, T.G. Sahama, "Geochemistry", The University of Chicago Press, Chicago, 1968, pp. 912.
- 3) J.M. Hunt, "Petroleum Geochemistry and Geology", W.H. Freeman & Co., San Francisco, 1979, pp. 61.
- 4) B.P. Tissot, D.H. Welte, "Petroleum Formation and Occurrence", Springer-Verlag, Berlin, 1978, pp. 538.
- 5) G.W. Hodgson, B.L. Baker, E. Peake, "Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry", chapter 5 "Geochemistry of Porphyrins", eds. Bartholomew Nagy and Umberto Colombo, Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1967, pp.177-259.
- 6) R.L. Jones, "Low quality fuel problems with advanced engine materials", High temperature technology, Vol.6, n°4, November 1988.
- 7) J. Porcayo-Calderon, V.M. Salinas-Bravo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M.G. Amaya-Malpica, L. Martinez, "Effect of the basicity of NaVO₃-V₂O₅ mixtures at high temperature on the corrosion of chromium", International Corrosion Congress (NACE) Granada 2002.
- 8) P. Kofstad, "Vanadate Induced Hot Corrosion, High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London and New York, pp.494-502.

A B S T R A C T

HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF CARBON STEELS IN PRESENCE OF VANADIUM FUSED SALTS

Keywords:

corrosion, steel, materials characterisation

Vanadium is present in nature under several forms, both in igneous rocks and combustible liquids (oil); it is lithophilic and it is found in the advanced ossiphilic lithosphere. Vanadium is also found in the biosphere, in the blood of some molluscs, and is closely associated to the organic matter in sedimentary carbons. Based on the origin of the oil and on its working (1) we will have several compositions and several concentrations. Vanadium is mainly contained as porphyrine, formed from four pyrrolics rings that initially

chelate an atom of nickel; as a result of the high temperatures it is replaced by a vanadium atom (2). Based on the concentration of this salt it is possible to classify various oils; the original crude oils of the full of rocks sources contain a ratio of Ni/V, which is related to that present in the original organic matter. Instead crude oils at high paraffinic content present low density and low contents of resin and asphaltene and contain alone porphyrine traces and therefore vanadium (3-5). During the combustion process these salts are transformed in oxides of various stoichiometries, thus potentially forming low melting eutectic mixtures able to create inside the combustion chamber particularly aggressive conditions. The salts considered in the present work have been V₂O₅, NaVO₃, a mixture 2NaVO₃-5V₂O₅ (NV₃) and a mixture 10NaVO₃-7V₂O₅ (NV₆), of eutectic composition.