

Studio della corrosione ad alta temperatura di diverse leghe mediante microbilancia a cristalli e tecniche convenzionali

High-temperature corrosion study of different alloys by crystal microbalance and conventional techniques

M. Nicoli, M. Trueba, S.P. Trasatti - Università degli Studi di Milano
M.P. Casaletto - Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Palermo
F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital - IFP Energies Nouvelles (IFPEN), Lione

Il presente lavoro riporta uno studio della corrosione ad alta temperatura di diverse leghe, quali AISI 310, AISI 316L e HAYNES® HR-120®, in atmosfera ossidante (aria) e carburizzante (CO/H₂/CO₂) tramite l'utilizzo di una microbilancia a cristalli (EQCM). Le proprietà dei prodotti di corrosione, formati sulla superficie dei materiali *bulk*, sono stati caratterizzati mediante tecniche convenzionali quali EIS, SEM/EDX, XPS, XRD e RAIR. Gli approcci esplorati convergono nell'indicare che la lega HR-120 risulta essere la meno suscettibile alla degradazione, mentre l'acciaio 316L risulta essere il più reattivo nei due ambienti considerati. Tuttavia, le prove EIS di quest'ultimo hanno indicato che l'ossido termico promosso in aria atmosferica risulta meno poroso e più protettivo.

Parole chiave: Acciaio Inossidabile, Lega per Alte Temperature, Corrosione ad Alta Temperatura, EQCM, EIS

The present work reports the study of high-temperature corrosion of different alloys, such as AISI 310, AISI 316L e HAYNES® HR-120®, under oxidizing (air) and carburizing (CO/H₂/CO₂) atmospheres, by means of a crystal microbalance (EQCM). Conventional techniques, like EIS, SEM/EDX, XPS, XRD and RAIR, were used to characterize the corrosion products formed on the surface of bulk alloys after the thermal treatments. The followed approaches converge to indicate HR-120 as less susceptible to degradation, whereas AISI 316L as more reactive in both aggressive environments. Nonetheless, EIS results pointed out that the corresponding oxide grown in atmospheric air is less porous and more protective.

Keywords: Stainless Steel, High-Temperature Alloy, High-Temperature Corrosion, EQCM, EIS

INTRODUZIONE

La corrosione ad alta temperatura è un problema molto importante nell'industria e riguarda impianti e/o componenti utilizzati specialmente nei settori chimico, petrolchimico e della produzione di energia [1]. Quasi tutti i metalli e le leghe di interesse tecnologico si ossidano e si corrodono ad alta temperatura. Questo tipo di processo corrosivo avviene mediante una reazione diretta tra il materiale metallico e un ambiente gassoso, in assenza di una fase liquida (elettrolita). Poiché la natura dei prodotti di reazione e la velocità alla quale le superfici dei metalli si degradano variano molto a seconda delle condizioni di esercizio, possono avvenire diversi meccanismi di danneggiamento e la velocità di corrosione è difficile da prevedere. Inoltre, il modesto numero di tecniche di monitoraggio *in situ* della corrosione ad alta temperatura non ha favorito la piena comprensione di questo fenomeno [2].

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di valutare la fattibilità dell'impiego della microbilancia a cristalli come tecnica di monitoraggio della corrosione ad alta temperatura in condizioni rappresentative dei processi di raffinazione. Lo studio si è focalizzato su due fenomeni che avvengono ad alta temperatura: ossidazione e *metal dusting*, ovvero la disintegrazione di metalli e leghe in polvere di particelle metalliche e in carbonio grafítico, che avviene in ambienti gassosi saturi in carbonio [3]. In seguito alla calibrazione dei cristalli di SiO₂ e GaPO₄, sono stati condotti esperimenti ad alta temperatura su tre leghe diverse in atmosfera ossidante e in atmosfera carburizzante. La risposta della microbilancia a cristalli è stata, quindi, confrontata con i risultati ottenuti da altre tecniche di caratterizzazione più tradizionali.

MATERIALI E METODI

Sono state prese in esame tre leghe diverse: AISI 310, AISI 316L e HAYNES® HR-120®. Le superfici di lavoro dei campioni *bulk* (4 cm²) sono state lucidate con carta abrasiva (SiC) fino a grit 1200, sgrassate in etanolo, asciugate con aria calda, e conservate in essiccatore prima di essere testate. I trattamenti termici sono stati eseguiti in ambiente ossidante (aria) e in ambiente carburizzante (45 % CO, 45% H₂, 10% CO₂) a differenti

temperature (400 e 700 °C) per 24 h, utilizzando, rispettivamente, un forno elettrico a muffola e un forno tubolare.

Lo studio con la microbilancia (oscillatore Gamry eQCM 10M™) è stato eseguito utilizzando cristalli ($\varnothing = 14$ mm) di SiO_2 ($f_0 = 9$ MHz; $d = 0,20$ mm) e GaPO_4 ($f_0 = 6$ MHz; $d = 0,16$ mm). Su entrambe le facce di ogni disco piezoelettrico è presente un elettrodo di oro (SiO_2) o di platino (GaPO_4) a forma di “buco di serratura” (*keyhole*) e la superficie piezoelettricamente attiva è di $0,21$ cm^2 . I coefficienti di sensibilità, K^{EX} , sono stati ricavati per i cristalli tal quali e dopo trattamento termico a 400 °C dalle rette che interpolano i punti sperimentali ($\Delta f/\Delta t$) ottenuti da deposizione galvanostatica di rame a 25 °C a diverse intensità di corrente 2, 3 e 4 mA (9,5, 14,3 e 19,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, rispettivamente) [4]. La validità della relazione di Sauerbrey [5]:

$$(1) \quad \Delta f = - \frac{K \Delta m}{A}$$

dove Δf - variazione di frequenza (Hz), Δm - variazione di massa (g), A - area piezoelettricamente attiva (cm^2), K - coefficiente di sensibilità ($\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$), è stata confermata dal confronto tra i valori teorici dei coefficienti di sensibilità, K^{TH} , e quelli sperimentali, K^{EX} , per i cristalli non trattati, come riportato in Tab. 1.

Tab. 1 - Coefficienti di sensibilità teorici e sperimentali di cristalli di SiO_2 and GaPO_4 - *Theoretical and experimental sensitivity coefficients of SiO_2 and GaPO_4 crystals*

Cristallo	K^{TH} ($\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	K^{EX} ($\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$K^{EX, 400}$ ($\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
SiO_2	$1,83 \times 10^8$	$1,62 \times 10^8$	$1,38 \times 10^8$
GaPO_4	$7,68 \times 10^7$	$6,87 \times 10^7$	$6,18 \times 10^7$

Nel caso dei cristalli trattati a 400 °C, nonostante la diminuzione di $K^{EX,400}$ risulta meno marcata con GaPO_4 , si è osservata una visibile degradazione degli elettrodi di platino in corrispondenza della zona piezoelettricamente attiva. Si è deciso, quindi, di utilizzare i cristalli di quarzo nei successivi test, in quanto gli elettrodi di oro hanno dimostrato una maggiore stabilità nelle condizioni operative e il coefficiente di sensibilità ha subito una diminuzione di circa 15%, che può ragionevolmente avvenire dopo 120 h di trattamento termico. Per studiare la crescita di ossidi termici e la formazione di prodotti di corrosione, sottili film delle tre leghe in esame sono stati depositati su cristalli di SiO_2 . Tali cristalli, disconnessi dalla microbilancia, sono stati trattati a 400 °C in aria atmosferica e nella miscela gassosa $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ utilizzando gli stessi forni dei campioni *bulk*. Per alcune condizioni di trattamento, la composizione e la morfologia dei campioni sono state analizzate mediante microscopia ottica (OM) ed elettronica a scansione (SEM), spettroscopia IR (RAIR) e fotoelettronica a raggi X (XPS). Informazioni sulle proprietà elettrochimiche del film di ossido superficiale sono state ottenute mediante spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS), usando un potenziostato Gamry Reference 600. Le prove elettrochimiche sono state eseguite in una cella O-ring a tre elettrodi, nella quale l'elettrodo di lavoro ha una superficie esposta di 1 cm^2 ; il setup è completato da un contro elettrodo di platino e da un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE) collegato alla cella tramite un capillare di Luggin. I test sono stati eseguiti in $0,1$ M Na_2SO_4 a $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$. Gli spettri d'impedenza sono stati ottenuti tra 100 kHz– $0,01$ Hz acquisendo 10 misure per decade, con una perturbazione di ampiezza 10 mV rms al potenziale di circuito aperto, dopo 30 min di esposizione alla soluzione elettrolitica.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 si riporta la variazione di massa, calcolata tramite l'equazione (1), dove $K^{EX} = 1,38 \times 10^8$ $\text{Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $A = 0,21$ cm^2 , in funzione della durata del trattamento a 400 °C delle leghe 316L, 310 e HR-120. In ambiente ossidante (Fig. 1 (a)), per tutti i materiali l'aumento di massa cresce nel tempo seguendo una legge parabolica, come atteso per una cinetica di ossidazione controllata dalla diffusione di specie cationiche ed anioniche attraverso l'ossido superficiale. Si può notare inoltre che l'acciaio 316L presenta un aumento di massa sensibilmente maggiore, ad indicare una marcata propensione alla formazione di ossido sulla superficie.

In atmosfera carburizzante (Fig. 1 (b)), le leghe 310 e HR-120 hanno mostrato un Δm molto simile a quello riscontrato durante i trattamenti in aria. Un comportamento diverso è stato riscontrato con l'acciaio 316L: dopo una repentina diminuzione di massa durante le prime fasi di esposizione, si assiste ad un importante aumento di Δm fino a 24 h. Questo potrebbe suggerire un'iniziale degradazione dell'acciaio dovuta al fenomeno di *metal dusting*, seguita da un processo di formazione di coke che si deposita sulla superficie. La presenza di coke sul cristallo con 316L, infatti, si può osservare in Fig. 2 (a). La formazione di un'importante quantità di coke è stata riscontrata anche durante i trattamenti termici in $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ dei campioni *bulk*; per questo motivo, non è stato possibile eseguire una completa caratterizzazione dei provini.

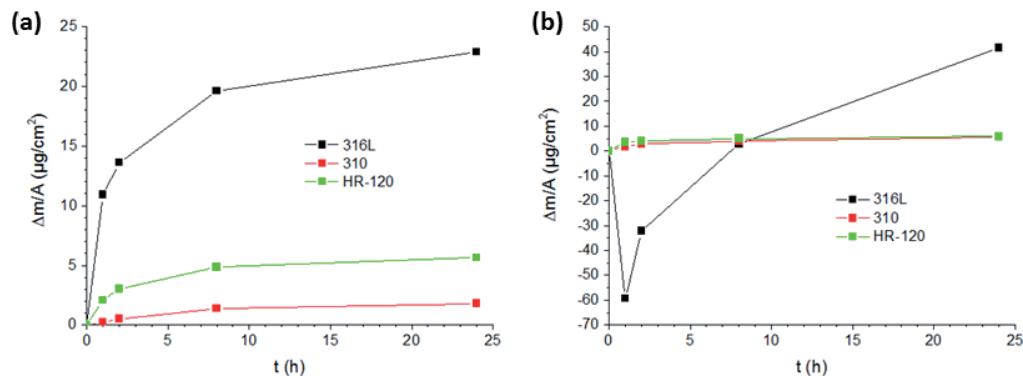


Fig. 1 - Variazioni di massa in funzione del tempo di diverse leghe depositate su cristalli di SiO_2 trattate in (a) aria e (b) miscela gassosa $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ - Mass variation as a function of time of different alloys deposited on SiO_2 , treated at 400°C in (a) air and (b) $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ gas mixture

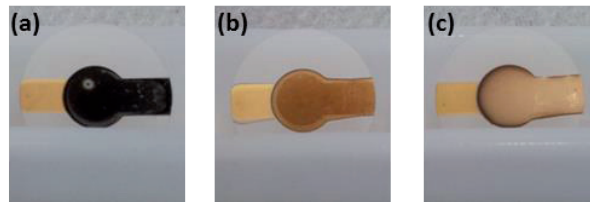


Fig. 2 - Cristalli di SiO_2 con diverse leghe dopo 24 h di trattamento a 400°C in $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$: (a) 316, (b) 310, (c) HR-120 - SiO_2 crystals with different alloys after 24 h of treatment at 400°C under $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$: (a) 316, (b) 310, (c) HR-120

Le analisi SEM/EDX e XRD della superficie campioni *bulk* ossidati hanno mostrato la presenza di uno strato omogeneo di ossidi di ferro e cromo. Nelle analisi RAIR, tutti i campioni *bulk* trattati in aria presentano picchi tra 750 e 500 cm^{-1} , caratteristici di ossidi misti di ferro e cromo. Nei campioni trattati in $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ è stato rilevato un picco a 1255 cm^{-1} , attribuibile a carbonati complessi di ferro e cromo, in tutti i casi tranne che per la lega HR-120.

Per quanto riguarda le prove elettrochimiche, in Fig. 3 sono mostrati gli spettri d'impedenza (Bode) dei campioni *bulk* trattati in ambiente ossidante, registrati in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ al potenziale di circuito aperto. I valori di $|Z|$ ad alte frequenze ($f \geq 10^4\text{ Hz}$) sono attorno a $10^2\ \Omega$ in tutte le prove, ad indicare un simile valore di resistenza della soluzione. Le risposte degli ossidi formati naturalmente (campioni TQ) sono dominate da un'unica costante di tempo, come evidenziato dal massimo attorno a 1 Hz nel grafico Φ vs f , indipendentemente dalla natura della lega metallica (Fig. 3 (a)). Il processo associabile a tale costante di tempo corrisponde alla riduzione dell'ossigeno disciolto e all'ossidazione del ferro in condizioni di circuito aperto in presenza di uno strato di ossido sottile, poco poroso e relativamente omogeneo.

È da segnalare che il potenziale di circuito aperto è risultato simile in tutte le leghe a parità di trattamento, sebbene questo parametro sia aumentato da -200 mV a $+400\text{ mV}$ (vs SCE) passando dai campioni TQ e ai campioni trattati a 700°C . Una seconda costante di tempo a frequenze maggiori ($f \geq 10^2\text{ Hz}$), ben rilevabile dai grafici semilogartimici Φ vs f , emerge con l'aumento della temperatura del trattamento. Ciò suggerisce la formazione di una struttura a due strati dell'ossido termico, uno più poroso in superficie e uno più compatto all'interfaccia con la superficie metallica [6]. Solamente con l'acciaio 316L non si ha una seconda costante di tempo, ad indicare la presenza di un ossido più protettivo, poco poroso e compatto. Queste proprietà appaiono essere legate allo spessore dell'ossido, come indicato nelle prove con la microbilancia al quarzo (Fig. 1), e alla sua composizione, come si evince dai risultati XPS. In particolare, gli acciai 310, 316L e HR-120 trattati ad alta temperatura in atmosfera ossidante hanno evidenziato la progressiva crescita degli ossidi sulla superficie in funzione della temperatura. Nel caso dell'acciaio 316L la componente del segnale fotoelettronico dell'ossigeno O 1s localizzata a 529.7 eV ed assegnata alla presenza di specie di ossido (Me-O) aumenta all'aumentare della temperatura, con un incremento pari a circa il 60% a 400°C rispetto all'acciaio non trattato ed un ulteriore aumento di circa il 30% alla temperatura di 700°C . Nel caso degli acciai 310 e HR-120 l'aumento delle specie di ossido che si registra a 400°C si mantiene pressoché costante a 700°C . La presenza dell'ossido è ulteriormente confermata dalla scomparsa del picco di Fe(0) (Fe $2p_{3/2}$ a 706.5 eV) e del picco di Cr(0) (Cr

Corrosion

2p_{3/2} a 574.5 eV) a 400°C. Il segnale del ferro Fe 2p scompare dalla superficie degli acciai a 700°C, rivelando l'aumento dello spessore dello strato di ossido in tutti i campioni. Gli ossidi presenti in superficie sono principalmente ossidi misti di ferro (Fe₂O₃ e Fe₃O₄), ossido di cromo Cr₂O₃ (Cr 2p_{3/2} a 576.5 eV) ed ossido di manganese MnO (Mn 2p_{3/2} a 641.2 eV).

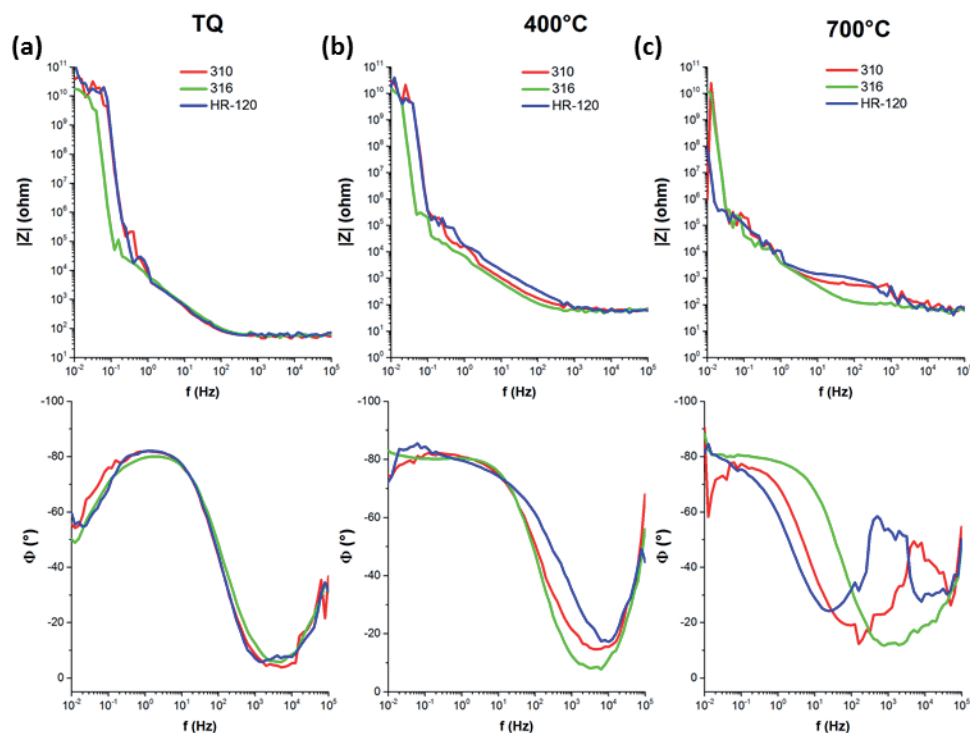


Fig. 3 - Spettri d'impedenza (sopra: Bode-modulo; sotto: Bode-fase), registrati in 0,1 M Na₂SO₄, di differenti acciai (a) non-trattati termicamente e (b,c) trattati a 400 e a 700 °C per 24 ore - *Impedance spectra (top: Bode-modulus; down: Bode-phase), recorded in 0.1 M Na₂SO₄, for different steels (a) untreated and (b,c) treated at 400 and 700 °C for 24 h*

CONCLUSIONI

Nel presente studio è stata dimostrata l'efficacia dell'utilizzo della microbilancia a cristalli per monitorare la suscettibilità alla corrosione ad alta temperatura di diverse leghe metalliche. Ossidi misti di ferro e cromo si sono formati sulla superficie dei campioni in ambiente ossidante. In atmosfera ricca di carbonio, per gli acciai inossidabili è stata osservata la tendenza a formare carbonati complessi e depositi di coke, mentre la lega HR-120 si è rivelata meno propensa alla formazione di prodotti di corrosione. Tra tutti i materiali investigati, l'acciaio 316L risulta essere più reattivo nei due ambienti considerati. Da un lato si assiste ad un'importante degradazione di questa lega in ambiente carburizzante, dall'altro si è visto che la crescita dell'ossido termico in aria atmosferica è più significativa. Tuttavia, quest'ultimo risulta essere più omogeneo e protettivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. G. SPEIGHT, *Oil and Gas Corrosion Prevention*, Ed. Elsevier (2014)
- [2] D. J. YOUNG, *High-Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Ed. Elsevier (2008)
- [3] H. J. GRABKE, "Metal dusting," *Materials and Corrosion*, vol. 54, no. 10, pp. 736–746 (2003)
- [4] S. JAKAB et al., "Study of the dissolution of thin films of cerium oxide by using a GaPO₄ crystal microbalance," *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 13, pp. 5139–5145 (2009)
- [5] G. SAUERBREY, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [6] J. PAN, C. LEYGRAF, R. F. A. JARGELIUS-PETTERSSON, J. LINDÉN, "Characterization of High-Temperature Oxide Films on Stainless Steels by Electrochemical-Impedance Spectroscopy," *Oxidation of Metals*, vol. 50, no. 516, pp. 431–455 (1998).