

Analisi dell'ossidazione da vapore in Recuperatori di Calore

A. Ferrara, R. Locatelli, M. Ortolani

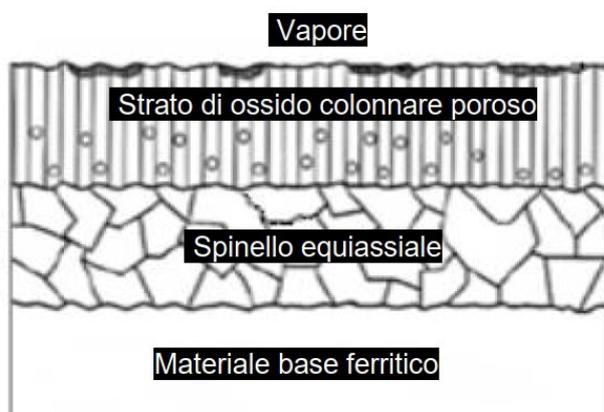
Nelle applicazioni ad alta temperatura, l'ossidazione, e in generale la corrosione dei componenti metallici, sono dei fenomeni difficili da evitare, ma che, se controllati, possono essere contenuti limitando così il degrado del materiale. In questi componenti in acciaio per alte temperature l'elemento in lega maggiormente usato è il cromo, che promuove la formazione di uno strato di ossido iniziale uniforme e compatto. Questo aiuta a prevenire l'evoluzione del fenomeno, riducendo quindi la probabilità di rottura del componente causata o da un eccessivo assottigliamento dello spessore resistente o dall'accumulo di ossido esfoliato all'interno del circuito della macchina.

In questo lavoro si confronta l'evoluzione dell'ossidazione da vapore di acciai con diverso contenuto di cromo, sia studiata in laboratorio, sia misurata in componenti eserciti di un impianto di generazione alimentato a gas naturale, dal quale sono stati raccolti campioni per l'analisi dell'ossidazione dopo diversi periodi di funzionamento. Per basse temperature e tempi di esposizione ridotti, i dati raccolti non evidenziano un diverso comportamento tra acciai; al contrario, per temperature elevate e tempi di esposizione prolungati, si conferma la presenza di uno strato di ossido compatto e stabile nell'acciaio con maggior contenuto di cromo, e un conseguente minor rateo di ossidazione.

PAROLE CHIAVE: OSSIDAZIONE, CORROSIONE, VAPORE, CREEP, TEMPERATURA, CSEF, HRSG

INTRODUZIONE – CENNI SULL'OSSIDAZIONE NEGLI ACCIAI FERRITICI [1]

I componenti in acciai ferritici utilizzati nei generatori di vapore per produzione di energia elettrica sono soggetti a fenomeni di ossidazione da vapore, i cui prodotti presentano una morfologia di base tipica, schematizzata qui di seguito:



A. Ferrara, R. Locatelli, M. Ortolani
TenarisDalmine

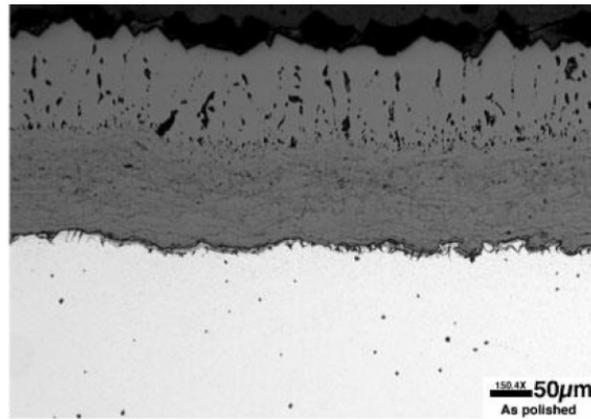


Fig.1 - Tipica morfologia dello strato di ossido da vapore in un acciaio ferritico.

A partire dalla superficie del materiale base, si sviluppa tipicamente uno strato di spinello con morfologia equiasiale ($Fe_xCr_{3-x}O_4$), sormontato da uno strato più o meno sviluppato di ossido di ferro poroso con morfologia colonnare (Fe_3O_4/Fe_2O_3 , magnetite/ematite) direttamente a contatto col vapore. Partendo da questo schema di base (morfologia "duplex"), si identificano poi delle differenze nella composizione e morfologia degli strati di ossido in funzione del crescente contenuto di cromo tra i gradi 11

(1% Cr), 22 (2.25% Cr), 5 (5% Cr) e 9 (9% Cr) fino ad arrivare agli acciai a alta resistenza allo scorrimento viscoso a caldo (Creep Strength-Enhanced Ferritic steels, CSEF steels) come 91, 92 (entrambi 9% Cr) e 115 (11% Cr).

In particolare, negli acciai dove il contenuto di cromo è inferiore, come i gradi 11 o 22, dopo una sufficiente esposizione si tende a formare un ossido multistrato (più strati di ossido "duplex"), meno aderente e quindi più soggetto ad esfoliazione:

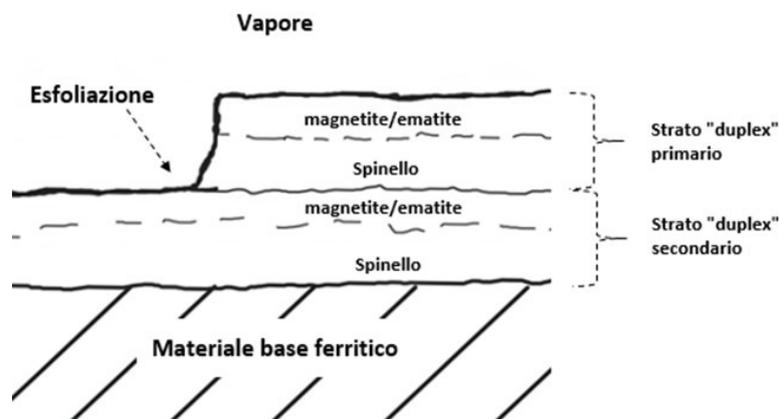


Fig.2 - Campione di T22 con ossido multistrato ed esfoliazione / T22 sample with multilayer oxide and exfoliation.

Negli acciai a contenuto di cromo superiore (gradi 9, 91, 92 e 115) invece si sviluppa tendenzialmente una morfologia con un unico strato di ossido più aderente, come in Fig. 1.

È comunque bene notare che la morfologia a strato singolo o doppio, e il rapporto tra gli spessori di ciascuno strato è funzione anche della temperatura di esposizione

al vapore, oltre che della composizione chimica del materiale base. Si considerino quindi le considerazioni sopra riportate come generalmente valide nell'intervallo di temperature di utilizzo tipico di ciascun grado.

Questo lavoro è dedicato in particolare al confronto tra i gradi CSEF, e propone un confronto delle prestazioni in servizio dei gradi 91, 92 e 115. Il comportamento dei ma-

teriali è simulato in primo luogo in laboratorio, e quindi verificato tramite prove in campo su un circuito installato in un reale impianto di potenza.

MATERIALI

I materiali confrontati in questo lavoro sono i gradi 91, 92 e Thor® 115. Quest'ultimo è un grado proprietario sviluppato da Tenaris 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 [2].

Si tratta di un acciaio ascrivibile alla famiglia dei Creep Strength-Enhanced Ferritic (CSEF, acciai ferritici con elevata resistenza allo scorrimento viscoso a caldo), inizialmente sviluppato come evoluzione del grado 91 per applicazioni negli impianti di generazione di energia elettrica, e che presenta miglior resistenza all'ossidazione da vapore rispetto a quest'ultimo. In Tabella 1 è presentato il confronto tra le composizioni chimiche nominali dei sopraccitati gradi 91, 92 e 115.

Tab.1 - Composizione nominale dei gradi acciaio 91, 92 e 115 / Nominal composition of Grades 91, 92 and 115.

	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	Nb	N	B
Grado 91	0.1	0.4	0.4	9.0	1.0	0.2	0.03	0.08	0.05	0.001
Grado 92	0.1	0.4	0.4	9.0	0.5	0.2	1.7	0.08	0.05	0.07
Grado 115	0.1	0.4	0.4	11.0	0.5	0.2	0.03	0.04	0.05	0.001

L'aumento del contenuto di cromo nel grado 115 rispetto al grado 91 e 92 ha lo scopo primario di favorire la formazione di uno strato compatto di ossido tipo spinello ($\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$) in presenza di ambienti ossidanti come il vapore, che ha funzione passivante. Inoltre, al fine di migliorare le performance a scorrimento viscoso, Mo e Nb sono stati ridotti per prevenire, dopo esposizione prolungata ad alta temperatura, la formazione di fasi secondarie indesiderate (fase di Laves del tipo Fe_2Mo , e fase Z del tipo $\text{Cr}(\text{Nb},\text{V})\text{N}$, rispettivamente) [3] [4].

METODOLOGIA DI CARATTERIZZAZIONE

I materiali sono stati confrontati a livello di laboratorio presso Oak Ridge National Laboratory (ORNL), esponendoli a vapore a differenti temperature e durate.

Parallelamente, tubi di Thor® 115 sono stati testati in campo mediante un circuito di prova installato presso un moderno impianto HRSG italiano, in modo da validare i risultati ottenuti in laboratorio. Questo ha anche lo scopo di verificare la resistenza ad ossidazione in condizioni cicliche, significativamente più gravose dal momento che favoriscono il distacco (spalling) dello strato di ossido protettivo.

L'ultimo campione prelevato ha raggiunto 39478 ore di esercizio; il loop test è tuttora in funzione al momento della stesura di questa memoria e continua a fornire dati

utili per la validazione delle performance di resistenza ad ossidazione del materiale.

PROVE CONDOTTE PRESSO ORNL

Campioni di grado T115, T91 e T92, opportunamente lavorati da materiale di produzione industriale, sono stati esposti a flussi di vapore ultra-puro alle temperature di 600°C, 625°C e 650°C. Il progredire dell'ossidazione è stato quindi misurato ogni 500 h, dopo estrazione dei campioni dalla camera di misura, mediante gravimetria ed esame metallografico dei campioni. L'esame metallografico è stato condotto con microscopio ottico per la misurazione dello spessore dello strato di ossido; successivamente, la composizione degli strati di ossido è stata misurata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) unitamente ad analisi spettroscopica a dispersione di energia (EDS) per l'identificazione dei composti chimici presenti nella scaglia.

CIRCUITO DI PROVA INSTALLATO IN IMPIANTO IN OPERAZIONE

L'impianto HRSG in cui il circuito di prova è installato opera ad una temperatura nominale del metallo di 625°C. Il loop test, visibile in Fig. 3, è installato lato ingresso HRSG. Sono evidenziati i campioni destinati a prelievo durante le fermate manutentive per le valutazioni sperimentali. Le

analisi compiute su questi campioni sono metodologica- ratorio.
mente analoghe a quelle compiute sui campioni di labo-



Fig.3 - Circuito di prova in Thor®115 / Thor®115 loop test.

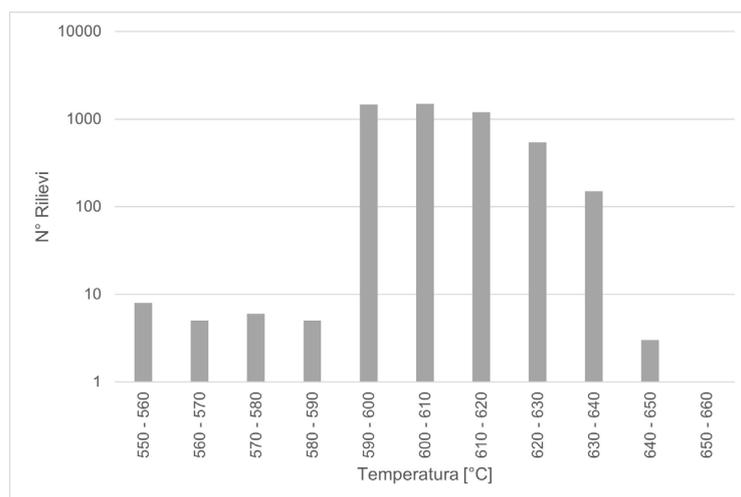


Fig.4 - Distribuzione delle temperature dei campioni di Thor®115 nel loop test @39478 h di fuoco / T-or™115 samples temperature distribution in the loop test @39478 fired hours.

Nell'istogramma in Fig. 4 è invece osservabile la distribuzione delle temperature rilevate dalle termocoppie applicate sui tubi di grado 115 del circuito (visibili in Fig. 3), nell'arco del periodo di funzionamento osservato, ovvero al prelievo dell'ultimo campione analizzato (39478 h): Nel conteggio delle ore di esposizione del materiale al vapore, i periodi di funzionamento transitorio dell'impianto con temperature inferiori a quella di esercizio non sono stati presi in considerazione in quanto trascurabili.

RISULTATI

TEST DI LABORATORIO ORNL

I test comparativi sui gradi 91, 92 e 115, mostrano come complessivamente lo spessore di ossido formato dal Thor®115 sia sempre inferiore rispetto a quello degli altri due gradi che presentano invece un comportamento simile. Questa osservazione vale sia all'aumentare della temperatura di esposizione (Fig. 5), sia all'aumentare della durata di esposizione a parità di temperatura (Fig. 6).

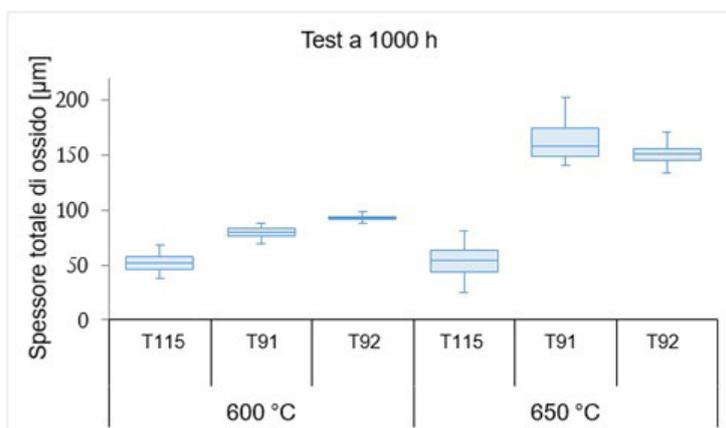


Fig.5 - Test comparativi di laboratorio (ORNL) dopo 1000h di esposizione al vapore ad alta temperatura / Laboratory benchmark test (ORNL) after 1000h in high temperature steam.

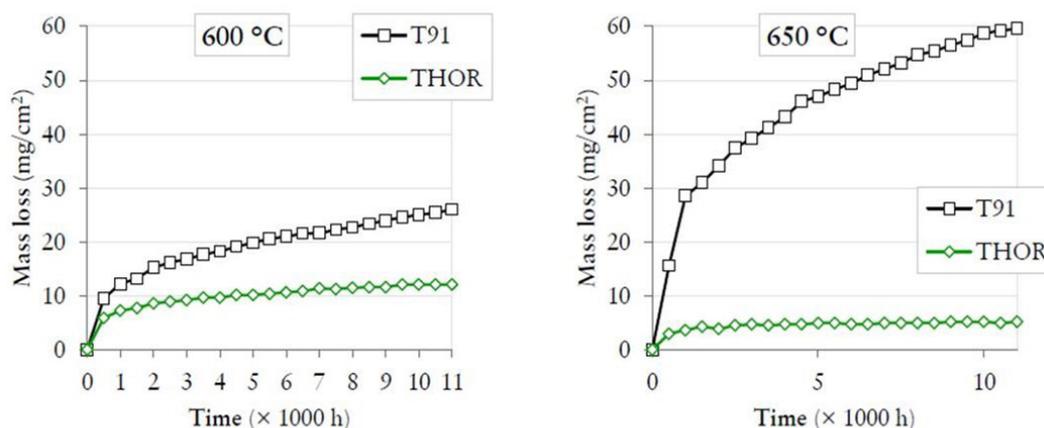


Fig.6 -Test comparativi di ossidazione da vapore di lunga durata T115 vs. T91 (ORNL) / T115 vs. T91 long duration steam oxidation tests (ORNL)

In particolare, le prove di ossidazione di lunga durata (Fig. 6) mostrano il comportamento caratteristico di uno strato di ossido passivante, ovvero una rapida crescita dello strato di ossido all'inizio dell'esposizione al fattore ossidante (in questo caso il vapore) che poi tende a ridursi o addirittura arrestarsi per effetto della passivazione fornita

dall'ossido stesso. L'effetto permane finchè l'ossido rimane aderente alla superficie, ossia fino ad esfoliazione.

PROVA IN IMPIANTO

In Fig. 7 si riassumono, confrontandoli, i risultati ottenuti a ORNL e circuito di prova in impianto.

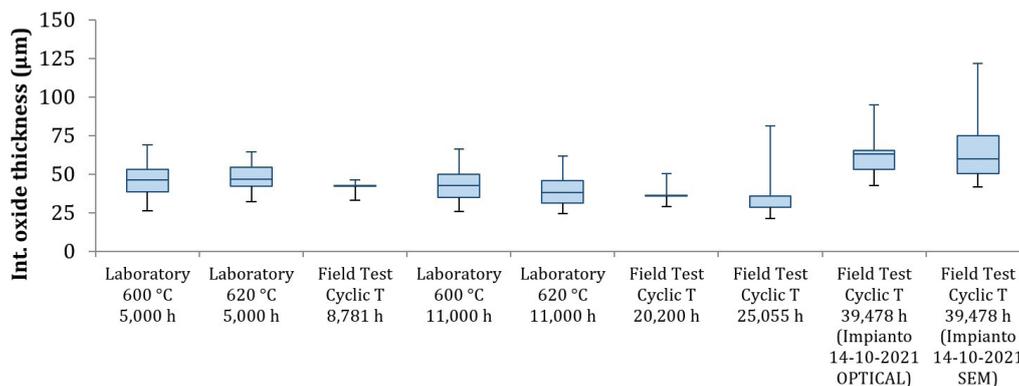


Fig.7 -Riepilogo delle misure di spessore di ossido su campioni di 115 testati in laboratorio ed in impianto / Summary of oxide thickness evaluations on T115 samples laboratory- or field-tested.

Come si può osservare, le ultime misurazioni a 39478 h cominciano a indicare un ossido con uno spessore ed una dispersione mediamente superiore ai casi precedenti, anche se il rateo medio di crescita rimane molto inferiore a quanto osservato sul grado 91 nei test di laboratorio condotti fino a 11000 h, anche a temperature inferiori, mentre il valor medio osservato rimane inferiore a quello osservato sia sul grado 91, sia sul grado 92 dopo sole 1000 h di esposizione a 600°C in laboratorio. Questo conferma non solo i risultati ottenuti a ORNL in condizioni stazionarie, ma fornisce anche un riscontro positivo sulla resistenza del materiale ad esfoliazione in condizioni cicliche. Di seguito, in Fig. 8 e 9, si riportano alcune micrografie ottenute al SEM rispettivamente a 8781 h e a 39478 h con

relativa traccia EDS per la caratterizzazione della morfologia della scaglia. In entrambi i casi si conferma la presenza di ossido con morfologia "duplex", già descritta nell'introduzione a questo lavoro. Ben aderente al substrato di materiale base troviamo infatti lo strato di spinello equiassiale, ricco di cromo. A seguire, muovendosi verso il lato vapore, la concentrazione di cromo diminuisce fino a scomparire, testimoniando la presenza di magnetite/ematite. Significativo il confronto tra i due campioni a circa 30000 h di distanza, che mostra una estensione dello strato di magnetite/ematite analogo tra i 2 casi, e pari a circa il 30-40% dello spessore totale di ossido, a testimonianza dell'efficacia dell'effetto passivante fornito dallo strato di scaglia.

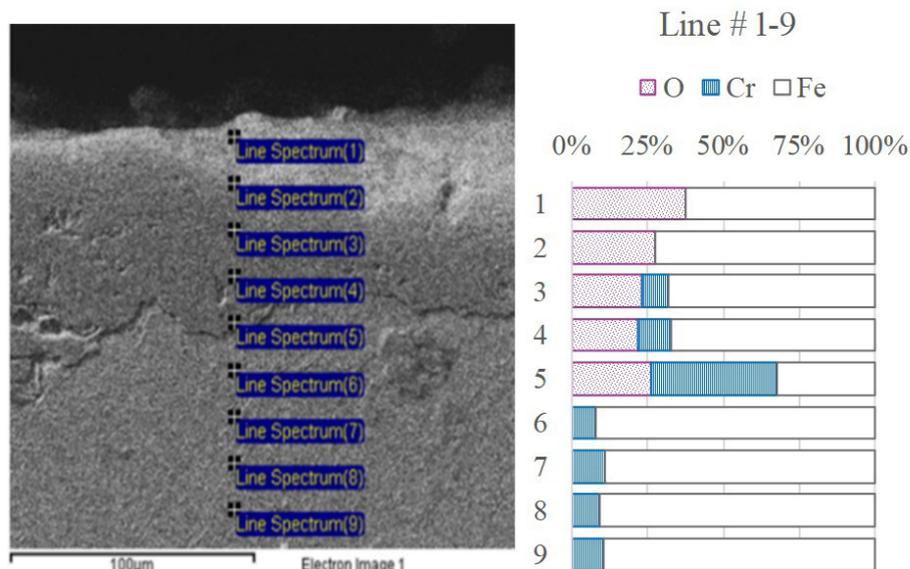


Fig.8 -Micrografia e traccia EDS su campione di T115 @8781 h / micrograph and EDS analysis on a T115 sample @8781 h

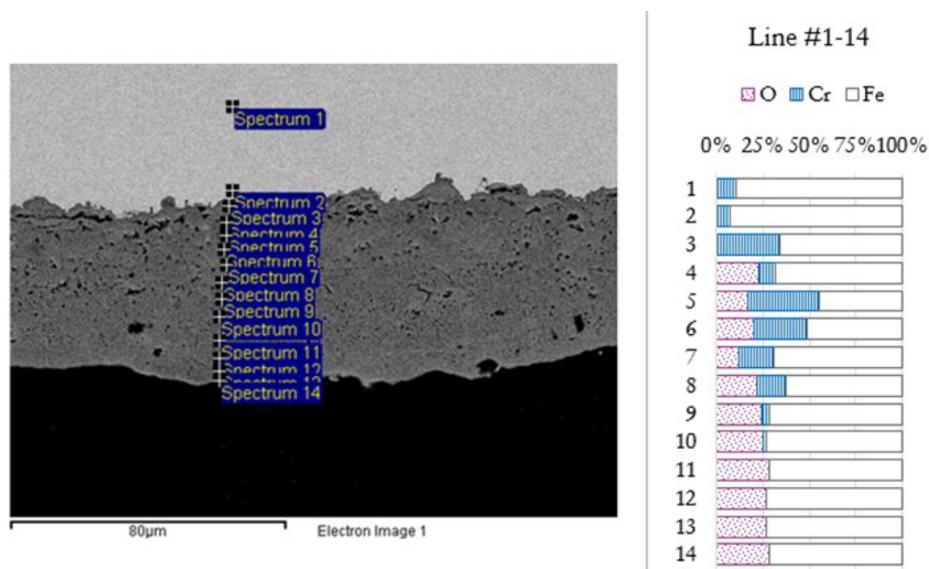


Fig.9 -Micrografia e traccia EDS su campione di T115 @39478 h / micrograph and EDS analysis on a T115 sample @39478 h

CONCLUSIONI

Sono state condotti test di resistenza all'ossidazione su materiali CSEF (gradi 91, 92 e 115) alle temperature tipiche di funzionamento dei boiler per HRSG, laddove l'aumento della temperatura del ciclo vapore è un parametro chiave per la massimizzazione del rendimento dell'intero ciclo di potenza. Per il Thor®115 i risultati sono poi stati validati mediante un circuito di prova, installato in un moderno impianto HRSG che ha confermato sul lungo periodo (circa 40000 h) i risultati di laboratorio, dimostrando non solo

la superiore prestazione di resistenza a ossidazione in condizioni stazionarie ma anche nelle più gravose condizioni cicliche tipiche della realtà operativa di un impianto. Questi risultati mostrano come il grado 115 sia quindi una valida alternativa ai più noti gradi 91 e 92, potendo essere utilizzato senza problemi anche a temperature superiori al limite di 580°C indicato da EPRI [5] per le applicazioni a intenso flusso termico per evitare di incorrere in fenomeni precoci (prima di 40000 h) di esfoliazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] EPRI, "Program on Technology Innovation: Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam" (Final Report, June 2006).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] EPRI, "Guide to Grade 91 Use Temperature Limits due to Steam Oxidation and Exfoliation". Report 3002011137. The Electric Power Research Institute, 2017.

Analysis of steam oxidation in Heat Recovery Steam Generators

In high temperature applications, oxidation, and in general metal components corrosion, are phenomena that are difficult to avoid, but which, if controlled, can be contained, thus limiting the degradation of the material. In these high-temperature steel components, the most commonly used alloying element is chromium, which promotes the formation of a uniform and compact initial oxide layer. This helps to prevent the evolution of the phenomenon, thus reducing the probability of component breakage caused either by an excessive thinning of the resistant thickness or by the accumulation of exfoliated oxide inside the machine circuit.

This work compares the evolution of the oxidation of steels with different chromium contents, both studied in the laboratory and measured in the operating components of a generation plant fueled by natural gas, from which samples were collected for analysis of the oxidation after several periods of operation. For low temperatures and reduced exposure times, the collected data do not show a different behavior between steels; on the contrary, for high temperatures and prolonged exposure times, the presence of a compact and stable oxide layer is confirmed in the steel with a higher chromium content, and a consequent lower oxidation rate.

KEYWORDS: OXIDATION, CORROSION, STEAM, CREEP, TEMPERATURE, CSEF, HRSG

[TORNA ALL'INDICE >](#)