

OXIDACIÓN EN VAPOR DE AGUA DEL ACERO INOXIDABLE AISI 317 A 700 Y 750°C

STEAM OXIDATION IN STAINLESS STEEL AISI 317 AT 700 AND 750 °C

JOSE LUDDEY MARULANDA AREVALO

Ph.D. Profesor Universidad Tecnológica de Pereira, Grupo GIMAV, jlmarulanda@utp.edu.co

ADULJAY REMOLINA MILLAN

Ph.D. Profesor, Universidad Pontificia Bolivariana, Seccional Bucaramanga, Grupo GIDETECHMA, aduljay.remolina@upb.edu.co

JAIRO ALBERTO BARON

Msc. Universidad Nacional Autónoma de México, jairob26@yahoo.com

Recibido para revisar Septiembre 26 de 2012, aceptado Abril 16 de 2013, versión final Abril 24 de 2013

RESUMEN: Se realizó la oxidación del acero inoxidable austenítico AISI SAE 317, a temperaturas de 700 y 750°C, en un ambiente con 100% vapor de agua, para evaluar su comportamiento a la corrosión. Se realizaron curvas de ganancia de masa y las películas de óxidos se analizaron por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX), para observar cómo se forman las capas de óxidos y discutir el posible mecanismo de oxidación en vapor de agua. Se encontró que el mecanismo de ataque a 750°C es similar a 700°C. La velocidad de oxidación es mayor a 750°C, ya que la difusión de los elementos de aleación y las reacciones de oxidación son más rápidas.

PALABRAS CLAVE: Corrosión a alta temperatura, vapor de agua, acero inoxidable, velocidad de oxidación, oxidación en vapor de agua.

ABSTRACT: We performed the oxidation of austenitic stainless steel AISI SAE 317, to 700 and 750°C in an atmosphere with 100% water vapor, to evaluate the corrosion behavior. We obtain the gain mass and the oxides films were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) to observe the oxides scales are formed. We are discussing the possible mechanism of oxidation in steam environmental. The mechanism of attack at 750°C is similar to 700°C, although the oxidation rate is higher, because the diffusion of alloying elements and oxidation reactions are faster.

KEYWORDS: High temperature corrosion, water vapour, stainless steel, oxidation rate, steam oxidation.

1. INTRODUCCIÓN

La capacidad de soportar la corrosión se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido rico en cromo y de su lento crecimiento. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno, puede tener un efecto dramático sobre el comportamiento a la oxidación del acero inoxidable, induciendo a la oxidación catastrófica, donde se forma una capa no-protectora de óxido rico en hierro, reduciendo el desempeño y de la vida útil del acero (1, 2). Además, la velocidad de evaporación de los óxidos se incrementa de forma exponencial con la temperatura, ya que el vapor de agua favorece la formación de hidróxidos que

son menos protectores, debido a que producen capas de óxidos menos continuas (3, 4).

En los aceros inoxidables el efecto negativo del vapor de agua en la oxidación es mayor, ya que durante la oxidación seca de estos aceros se produce una fina capa de cromita Cr_2O_3 , que es continua y adherente, siendo esta capa protectora, mientras que en ambientes con vapor de agua no se produce la formación de una capa con las mismas características, ya que el agua reduce la estabilidad de la película de cromita, debido a que se favorece la difusión de los átomos de Fe a través de la capa de óxido aumentando la formación de óxidos de hierro. Además el vapor de agua genera la formación de especies volátiles en forma de

hidróxidos, lo cual puede conllevar a la reducción o pérdida total de elementos formadores de estas especies (5, 6).

En estos últimos años, el desarrollo y la construcción de los sistemas de producción de energía con mayores temperaturas en el vapor de agua, ha llevado a un renacimiento de la investigación sobre los efectos de la oxidación del vapor de agua en los aceros, particularmente aceros con cromo. Estas aleaciones se utilizan normalmente para alta temperatura como en intercambiadores de calor en las plantas de la producción de energía, debido a sus buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión (7, 8, 9). La oxidación por vapor de agua es de gran importancia en la selección de materiales para la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor, ya que diferentes componentes de las plantas térmicas están expuestos a la acción perjudicial del vapor de agua a alta temperatura, siendo estas condiciones de trabajo más agresivas que en un ambiente seco, lo que incrementa notablemente la velocidad de oxidación de estos materiales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se usaron probetas del acero inoxidable austenítico AISI 317, para este estudio las probetas fueron maquinadas (20mm x 6mm x 2mm) y lijadas desde papel esmeril N° 100 hasta N° 600, para luego limpiarlas en un baño ultrasónico de acetona durante de 10 minutos. Después se procedió a medir todas las dimensiones de las probetas con un calibrador y se pesaron en una balanza analítica con una sensibilidad de 0.00001 g. Las probetas se sometieron a 700 y 750 °C en un ambiente donde el vapor fue transportado hacia las muestras mediante un flujo de N₂ de 60 cmf y 100% vapor de H₂O. La exposición fue llevada hasta 1000 horas, sacando tres probetas a 10, 20, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 horas. Después de cada exposición las probetas fueron enfriadas en aire seco y pesadas. La morfología de las capas de óxidos fueron analizadas por SEM y la composición de los óxidos formados se estudiaron mediante Energía de dispersión de Rayos X (EDAX) y la estructura mediante XRD en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante.

El estudio de la oxidación en vapor se llevó a cabo en un loop de vapor, donde el vapor se genera en un horno tubular (Horno generador de vapor) mediante la introducción de un flujo continuo de agua a una

velocidad 2,4 ml/min. Este flujo de agua es introducido al horno generador de vapor, cuando éste alcanza la temperatura de 700 ó 750 °C, el vapor generado en dicho horno se hace pasar hacia el horno de ensayo, en donde se encuentran las muestras sobre una plataforma. La temperatura del segundo horno es igual a la del primer horno, y se mantuvo a 700 ó 750 °C, durante todo el tiempo de ensayo. Posteriormente, este vapor es condensado mediante un sistema de enfriamiento y se hace recircular el agua nuevamente hacia el horno tal como se puede apreciar en la figura 1.

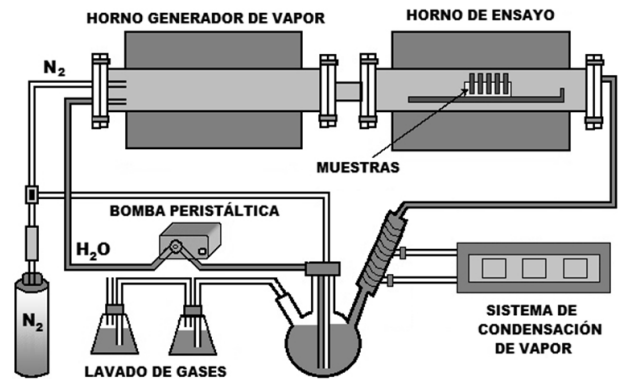


Figura 1. Esquema del proceso oxidación en vapor de agua. (10)

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para conocer mejor el comportamiento de este acero se realizó una simulación termodinámica con el programa informático TERMO-CALC (11) para comparar los resultados de la simulación con los datos que se obtenían en la oxidación en el loop de vapor. La simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua del substrato se llevó a cabo para conocer las posibles fases sólidas y gaseosas que se podrían formar entre 550 y 900 °C en presencia de un ambiente con 100% vapor de agua y presión atmosférica. En la figura 2 se observan las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor, para el acero inoxidable AISI 317. En la figura 2 se puede observar que aparece la Wustita (FeO) como la fase en mayor proporción, le sigue una espinela mixta de óxidos de hierro y cromo como el Cr₂FeO₄, continua con la fase FCC_A1 que está compuesta por Ni_{0,922}Fe_{0,077} más algunas trazas de molibdeno, manganeso, nitrógeno, cromo y oxígeno; en menor cantidad se forma el dióxido de molibdeno y MnO.

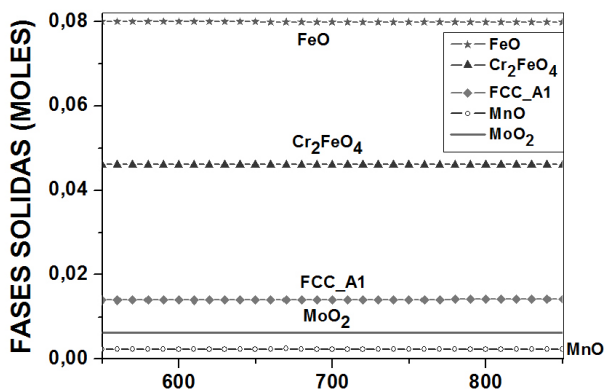


Figura 2. Simulación termodinámica de las fases sólidas en la oxidación en vapor

Se hizo una segunda simulación termodinámica para determinar las posibles especies volátiles que se pueden formar durante la oxidación en vapor de agua, para entender mejor el proceso de oxidación, como se observa en la figura 3, donde están presentes las especies gaseosas que se podrían formar durante el proceso de oxidación en vapor de agua entre 550 y 850°C. El hidróxido de hierro $Fe(OH)_2$ es la especie gaseosa que se forman en mayor proporción y le siguen el hidróxido de molibdeno $MoO_2(OH)_2$, el hidróxido de níquel $Ni(OH)_2$ y el $Ni(OH)_3$.

En trabajos anteriores de oxidación en vapor de agua se ha reportado el hidróxido de hierro $Fe(OH)_2$ y plantean algunas reacciones que explican la formación de esta especie (12,13):

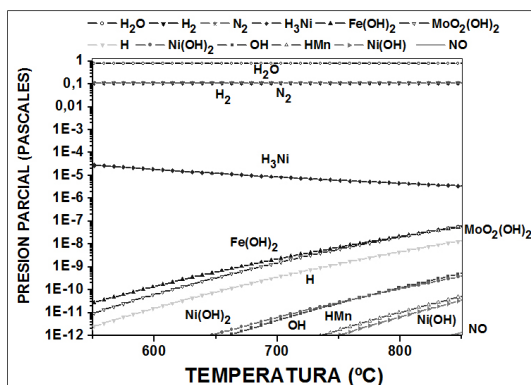


Figura 3. Simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de las fases gaseosas en función de la temperatura.

Los hidróxidos de cromo no aparecen en la figura 3 de la simulación termodinámica, ya que las presiones parciales de estas especies son más bajas de 1×10^{-12} pascales, lo que conlleva a predecir que la reacción del óxido de cromo y el vapor de agua es muy poca para formar el hidróxido de cromo. Durante la simulación termodinámica de las fases sólidas, la Wustita (FeO) es la fase sólida más estable y de mayor cantidad, por lo tanto, el vapor de agua no puede entrar fácilmente en contacto con el cromo de la capa de óxido y reaccionar para producir el hidróxido de cromo volátil según la siguiente reacción: (14,15, 16)



El óxido mixto de cromo no está en grandes cantidades durante la simulación termodinámica de las fases sólidas, por tal motivo la concentración de Cr en la interfase de la aleación/capa de óxido es muy pequeña, al punto que se podría formar una capa rica en hierro que no es protectora, debido a que el Cr está en concentraciones muy pequeñas, para mantener la capa protectora ante la oxidación y la evaporación, lo que conlleva a una oxidación catastrófica, es decir, una alta velocidad de oxidación (17). La oxidación del acero inoxidable AISI 317 se llevó a cabo a temperaturas de 700 y 750 °C, en un ambiente de 100% vapor de agua, con la finalidad de evaluar y comprobar los óxidos que se formaron. Para visualizar y analizar el comportamiento del acero se realizó la figura 4, donde está la ganancia de masa.

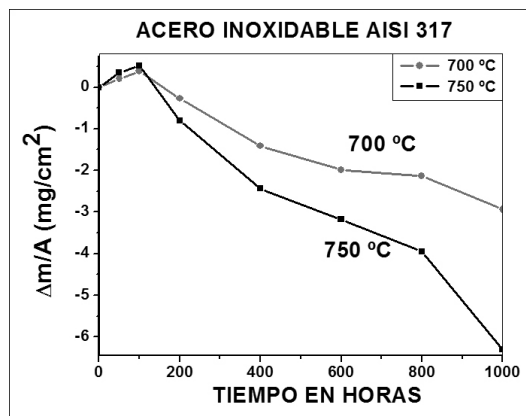
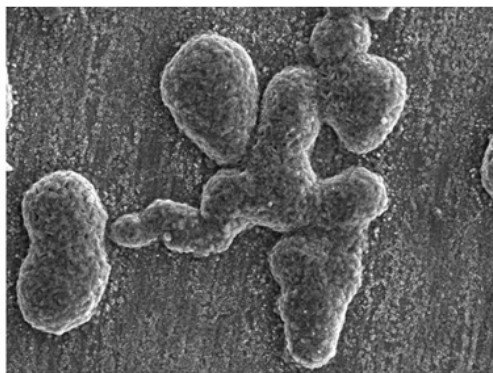


Figura 4. Velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 317, para temperaturas de 700 °C y 750 °C.

El acero AISI 317 resiste bien la oxidación en vapor para las dos temperaturas de trabajo, ya que forma una capa de óxido ricos en cromo, aunque esta se degrada por la formación de compuestos volátiles al interactuar la

capa de cromita con el vapor de agua, produciendo la formación de hidróxidos de cromo como el $(\text{CrO}_2(\text{OH}))_{(g)}$ o $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(g)}$, lo anterior hace que se forme una capa de óxido no protectora con alto contenido de hierro, que se desprende con facilidad. En la parte superior de la figura 6 se observan óxidos con alto contenido de hierro. La morfología de los productos de oxidación se estudió por medio de SEM, para evaluar sus características y el efecto de la temperatura en la velocidad de oxidación de los sustratos. En la figura 5a, se observa cómo se está oxidando el acero AISI 317 a 750 °C, después de ser expuesto en una atmósfera de vapor de agua, en estas imágenes se ve como se forman nódulos circulares de óxidos ricos en cromo, que después van creciendo hasta formar islas de óxidos formados mayormente por espinelas $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , estas islas de óxidos se van uniendo con el paso del tiempo y forman una capa de óxido, que permite que el acero se proteja y la ganancia de masa va disminuyendo a medida que estas islas se coalescen y forman la capa de óxido protector, aunque este ataque continúa con el paso del tiempo como se puede observar en la figuras 5(b).



a) 50 horas de ensayo

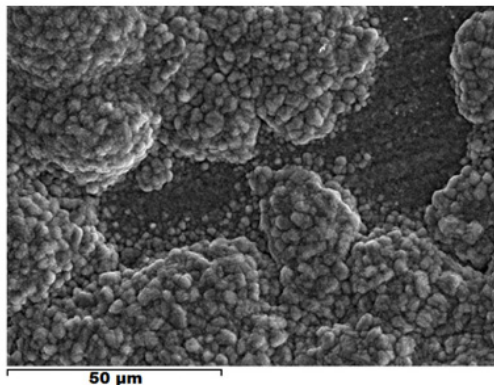
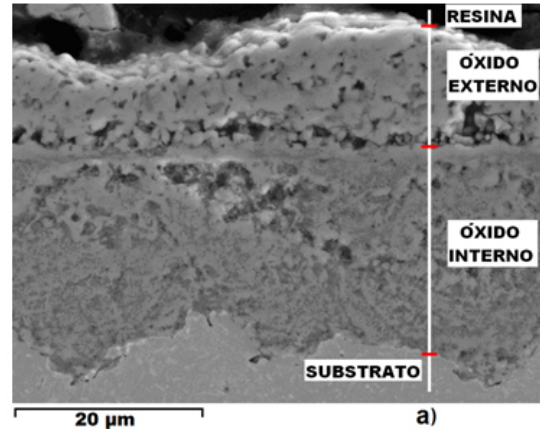


Figura 5. Óxidos superficiales sobre el acero AISI 317, expuesto a 700°C, en vapor de agua.

Después de que se forma la capa de óxidos ricos en cromo, se forma una segunda capa externa rica en óxidos de hierro que va creciendo con el tiempo. Cuando el acero AISI 317 es expuesto a 750 °C, se forma una capa de óxido superficial similar a la que se formó a 700 °C, con la diferencia de que el proceso de oxidación ocurre más rápido, representado una mayor ganancia de masa.



a) Sección transversal después de 600 horas de exposición

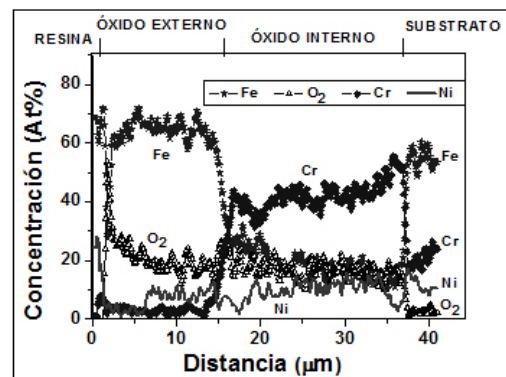


Figura 6. Corte transversal para el acero AISI 317 a 700°C en una atmósfera con vapor de agua.

En la figura 6, se observa el corte transversal del acero AISI 317. Se ve claramente como empieza el ataque en este tipo de aceros inoxidables austeníticos, debido a la presencia de unos nódulos que se formaron porque la capa superficial de óxidos ricos en cromo no ofrecen una buena protección en algunos puntos y dejan que el vapor de agua y el oxígeno puedan interactuar con la superficie del sustrato, avanzando hacia el interior del mismo, formando islas de óxidos ricos en cromo en el interior y óxidos de hierro en el exterior, que luego se unen y forman la capa superficial de óxidos. La primera capa está formada por óxidos ricos en hierro con un

espesor de 12 μm ; la capa interior de óxidos ricos en cromo con un espesor de 22 μm . Con el paso del tiempo la capa de óxido rica en hierro crece y dependiendo de la agresividad del medio se desprenden y se acelera el ataque corrosivo.

En la figura 7, se muestran los resultados de difracción de rayos X (DRX) en incidencia normal. Los principales picos de los planos difractados fueron determinados utilizando patrones de la JCPDS (18). Se observan los óxidos y espinelas que se formaron durante la oxidación en vapor de agua de este acero. Se ve claramente como se forman en mayor proporción los óxidos ricos en cromo y níquel al comienzo de la oxidación como son el $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , y a medida que avanza el tiempo se incrementa la formación de óxidos ricos en hierro como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), ya que los picos de estas especies aumentan, además disminuyen las espinelas de óxidos ricas en cromo, debido a que disminuye la intensidad de estos picos. Lo anterior fue corroborado con los análisis EDAX puntuales y de línea. En este acero durante las primeras horas de oxidación, se forman espinelas tipo $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$ que son protectoras, pero después de 600 horas tiene una mayor tendencia a formar las espinelas de FeCr_2O_4 y magnetita.

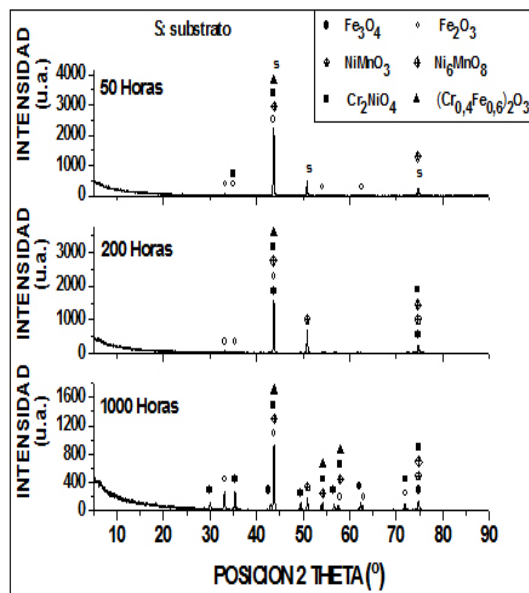


Figura 7. Análisis de difracción de rayos X para el acero AISI 317 a 750 °C, a 50, 200 y 1000 horas de exposición, en una atmósfera con 100% de vapor de agua.

4. CONCLUSIONES

* En la capa superficial de óxidos ricos en cromo, se forman unos nódulos de óxidos ricos en hierro, estos óxidos de hierro son menos protectores que los óxidos ricos en cromo, por lo que aumentan de tamaño continuamente y luego de 100 horas de exposición al ambiente oxidante se empiezan a desprender, lo que aumenta la velocidad de corrosión, ya que el vapor de agua produce capas de óxidos menos protectores, debido al incremento de la cantidad de hierro en la capa interna de las espinelas protectoras de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , disminuyendo su carácter protector.

* La oxidación comienza en los límites de grano, avanzando hasta el centro de los granos. Así en los límites de grano es donde se produce la nucleación de los óxidos ricos en hierro, debido a que la velocidad de difusión del Cr es mayor en los límites de grano y por eso se consume más rápido, dejando esta zona con bajos contenidos de cromo.

* El mecanismo de ataque a 750°C es similar a 700°C, pero la velocidad de oxidación es mayor a 750°C, ya que la difusión de los elementos de aleación y las reacciones de oxidación son más rápidas.

REFERENCIAS

- [1] Othman, N., Zhang, J. and Young, D., Corrosion Science. 51 pp. 3039–3049, 2009.
- [2] Asteman, H., Svensson, J. and Johansson, L., Corrosion Science 44. pp. 2635–2649, 2002.
- [3] Castañeda, S., Bolívar, F. and Pérez, F., Oxidation of metal. 2010.
- [4] Stott, F., Corrosion and Protection Centre. University of Manchester. UK. pp. 861-913, 1987.
- [5] Pujilaksono, B., Jonsson, T., Halvarsson, M. and Svensson, J., Johansson, L. Corrosion Science. 52, pp. 1560–1569, 2010.
- [6] Birks, N. and Arnold, E., Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, ed. P. LTS. 1983.

- [7] Kofstad, P., High temperature oxidation of metals. Central Institute of industrial research. USA. 1966.
- [8] Agüero, A. Muelas, R. et al. Surface and Coating Technology. 2007. Pag. 6253-6260.
- [9] Marulanda, J. Garcia, A. Vitola, J. Dyna, Vol. 76, (157), pp. 251-256, 2009.
- [10] Bolívar, F., Sánchez, L., Tsipas, S., Hierro, M., Trilleros, J. and Pérez, F., Surface and Coatings Technology. 201. pp. 3953–3958, 2006.
- [11] Thermo-calc. (Foundation of computational thermodynamics, Stockholm (Sweden), 1995-2003).
- [12] Maitra, T. and Gupta, S., Materials Characterization 49(4), pp. 293-311, 2002.
- [13] Surman, P. and Castle, J., Corrosion Science 9. P. 771, 1999.
- [14] Cheng, S. Kuan, S. and Tsai, W., Corrosion Science 48, pp. 634–649, 2006.
- [15] Pujilaksono, B., Jonsson, T., Halvarsson, M., Svensson, J. and Johansson, L., Corrosion Science. 52 pp. 1560–1569, 2010.
- [16] Pérez, F. and Castañeda. S., Surface and Coatings Technology 201, pp. 6239–6246, 2007.
- [17] Gao, X., Wu, X., Zhang, Z., Guan, H. and Han. E., Journal of Supercritical Fluids. 42, pp. 157–163, 2007.
- [18] Standars Joint Committe on Powder Diffraction, JCPDS-ICDD. 1997.
- [19] Ficha técnica 00-024-0511. Iron Chromium Oxide. FeCr_2O_4 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [20] Ficha técnica 01-072-0469. Fe_2O_3 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [21] Ficha técnica 01-087-2334. Fe_3O_4 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [22] Ficha técnica 01-088-0109. Cr_2NiO_4 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [23] Ficha técnica 01-079-1741. Ni_6MnO_8 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.
- [24] Ficha técnica 01-073-0603. NiMnO_3 . JCPDS- International Centre for Diffraction Data, 2001.