

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S.

II. INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL (*)

A.L. Burkart y R. Garavaglia

(*) Parte I. PQ/Q/FQ-66

Mayo 1983

H. Garavaglia
1983

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
GERENCIA PROCESOS QUIMICOS
DEPARTAMENTO QUIMICA

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS GS

II) INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE DEL
MATERIAL (*)

A.L. Burkart y R. Garavaglia

(*) Parte I) PQ/Q/FQ-66

mayo 1983

I N D I C E

	<u>PAG.</u>
1. INTRODUCCION	2
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	3
3. PARTE EXPERIMENTAL	5
3.1. Probetas cubiertas de óxido de hierro	5
3.2. Probetas decapadas con productos químicos	15
3.3. Probetas cubiertas con pintura; con y sin tratamiento térmico	15
3.4. Probeta arenada	21
4. CONCLUSIONES	21
5. ACTIVIDAD FUTURA	23
6. BIBLIOGRAFIA	24

1. INTRODUCCION

Las experiencias orientadas a formar capas protectoras de sulfuros de hierro sobre aceros al carbono (*), en particular acero ASTM A 516 Grado 60 (torres de enriquecimiento isotópico) y acero ASTM A 333 (cañerías) de la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP), se iniciaron con una serie de ensayos de laboratorio en los cuales se sometieron probetas de esos materiales a la acción del medio corrosivo H_2S/H_2O ^{1,2}.

El acero al carbono es atacado rápidamente por el H_2S en solución acuosa formando sulfuros de hierro que se depositan sobre la superficie metálica formando una capa cristalina de varias decenas de μm de espesor. Esta capa va frenando el ataque a medida que crecen los cristales y que se hace más compacta y homogénea.

Durante ese proceso se forman varios tipos de sulfuros de hierro, en distintas fases, con diferentes contenidos de azufre y hierro, ya que en la red cristalina no se mantiene la relación estequiométrica $S/Fe = 1:1$.

Estas fases presentan grandes diferencias entre sí con respecto a su solubilidad en agua y su estabilidad química. Por esta razón se buscaron las condiciones experimentales en que se forman las más estables, que son pirita (FeS_2) y pirrotita ($Fe_{1-x}S$).

Se estudió la influencia de la temperatura, el pH, el tiempo de exposición y la composición del medio corrosivo sobre la formación y la calidad de esa capa protectora de sulfuros de hierro. Ese trabajo llevó a determinar las condiciones en las cuales se forman las capas química

(*) En este informe y anteriores se usa a veces la expresión "pasivar" y sus derivadas para referirse a este proceso.

y mecánicamente más estables y así se describió una técnica de pasivación compatible en principio con las posibilidades operativas de la planta.

Una vez fijadas estas condiciones óptimas, se debió encarar una serie de problemas de orden práctico que surgen cuando se pasa de la escala de laboratorio a la de la planta. Algunos de esos problemas son:

- Estado en que se encuentran las superficies a pasivar.
- Pasivación de cordones de soldadura.
- Pasivación de piezas de acero al carbono en contacto con acero inoxidable (pares galvánicos).

Se comenzó a estudiar el primero de estos temas y sus resultados se exponen en este informe.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Las experiencias de pasivación realizadas anteriormente se llevaron a cabo en probetas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 cortadas de un trozo de material de torres, maquinadas y rectificadas hasta alcanzar el tamaño y la forma adecuados. Su superficie expuesta fue cuidadosamente arenada y desengrasada con el fin de que fuese igual en todos los casos.

Sin embargo, se han observado, a lo largo de la construcción de los equipos y cañerías, estados muy diversos de las superficies que deberán ser sometidas a pasivación. Si además tenemos en cuenta que está en estudio la aplicación de procesos de limpieza industrial a algunos equipos, podemos contabilizar cuatro clases de terminación superficial distintas. Estas son:

- 1) Superficies cubiertas de óxido de hierro producto de corrosión atmosférica.
- 2) Superficies cubiertas con pinturas protectoras.
- 3) Superficies decapadas con productos químicos. En este tipo de procesos se incluye un pasivado final por fosfatizado.
- 4) Cañerías cuya superficie interna está cubierta de una gruesa cascarilla.

En este informe presentamos primeramente los resultados de una serie de experiencias realizadas para determinar el efecto que ejercen las películas de óxido de hierro preexistentes en la superficie del metal, sobre la formación y consolidación de capas protectoras de sulfuros de hierro.

Estos estudios se programaron ante la perspectiva que los materiales de la PEAP permanezcan, durante el período de transporte, almacenamiento y montaje, a la intemperie. Las torres de intercambio isotópico donde la pintura de fábrica sería removida por arenado, resultarán particularmente sensibles a la oxidación atmosférica.

Las pruebas realizadas en el laboratorio, confirmaron que estos materiales, aún en el caso de superficies no arenadas, se oxidan rápidamente al ser expuestos a la atmósfera húmeda, aunque la velocidad de corrosión es mucho menor en atmósfera seca (por ejemplo en el interior del laboratorio).

Paralelamente, se analizó la posibilidad de eliminar los óxidos de hierro mediante un tratamiento con agentes químicos de limpieza industrial³. La influencia del acabado superficial que dejan esos productos sobre la pasivación de dichas superficies, está también incluida en el presente informe.

Por último se informa sobre tres experiencias en relación a la capa de pintura protectora. En un caso se trató la superficie de proceso de las torres de la PEAP decapada por arenado pero sin sufrir maquinado alguno y, por lo tanto, con las mismas características metalúrgicas que traen de fabricación. En los otros dos casos probetas similares fueron tratadas térmicamente siguiendo la especificación de fabricación de las torres y no fueron arenadas, por lo que mantuvieron la película de pintura de origen.

3. PARTE EXPERIMENTAL

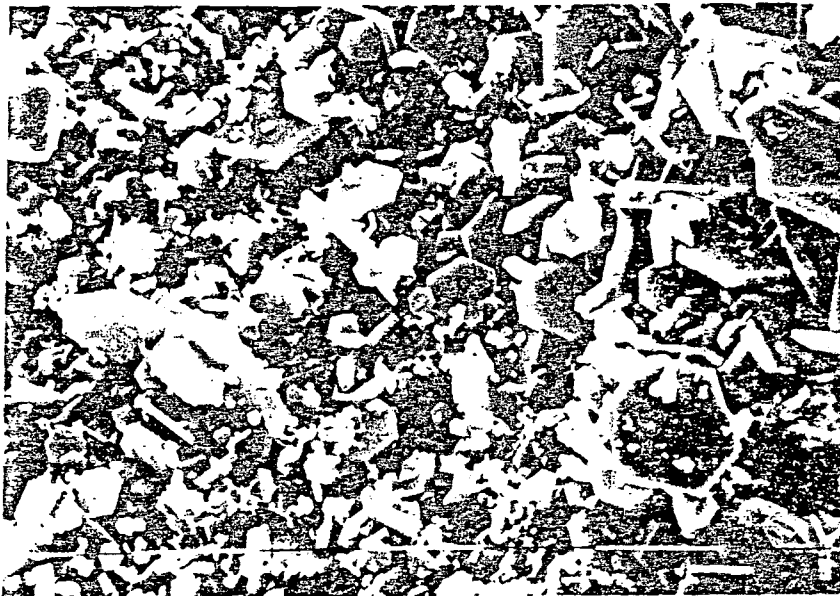
3.1. Probetas cubiertas de óxido de hierro

Se sometieron las probetas cubiertas de una capa de óxido de hierro a la acción de una solución saturada de H_2S en H_2O .

Los equipos utilizados fueron descritos en informes previos^{1,2}.

Las probetas arenadas y desengrasadas, se dejaron a la intemperie durante períodos no menores de diez días. Luego de ese tiempo las mismas estaban totalmente cubiertas de una gruesa capa de óxido de hierro, caracterizado por difracción de rayos X como lepidocrocita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). $FeO(OH)_2$

A continuación se introdujeron en la autoclave a 125 °C y 2,3 MPa sumergidas en solución saturada de H_2S en $NaOH$ 10^{-3} M y se dejaron 10 días, según la técnica de pasivación¹. En Tabla I (exp 1-6) se resumen los resultados de las experiencias realizadas.



1a)

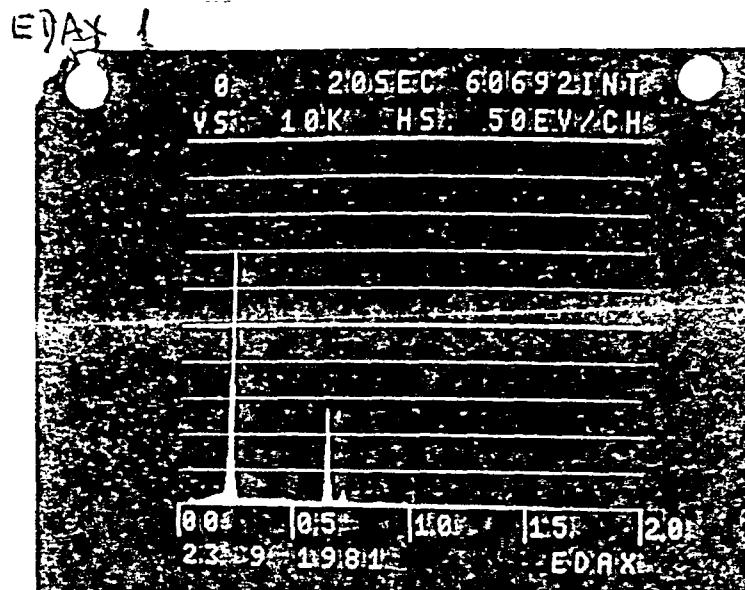
1 div = 10 μ m

Fig. 1a y 1b. Capa de sulfuros de hierro II crecida sobre óxidos de hierro III. Cristales hexagonales de pirrotita y cristales cúbicos de pirita.



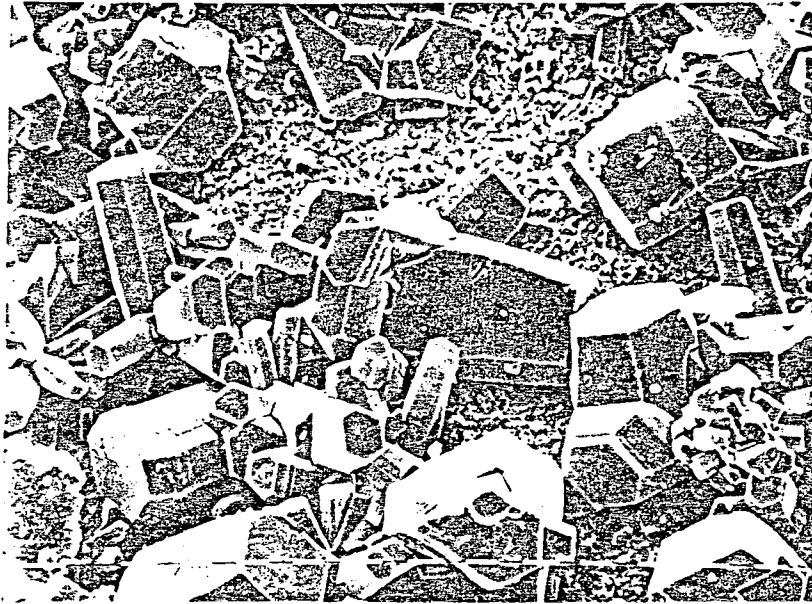
1b)

1 div = 10 μ m



1c)

Fig. 1c. EDAX cristal cúbico de figura 1b) confirma que es pirita ($S/Fe = 2/1$).

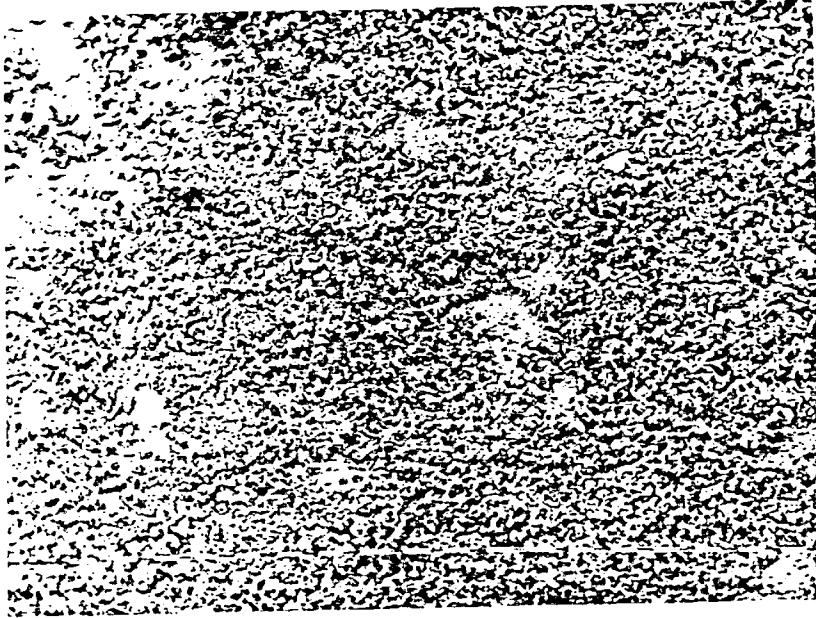


2a)
1 div = 10 μm

Figs. 2a, 2b. Capas poco compactas de cristales hexagonales alargados de pirrotita.

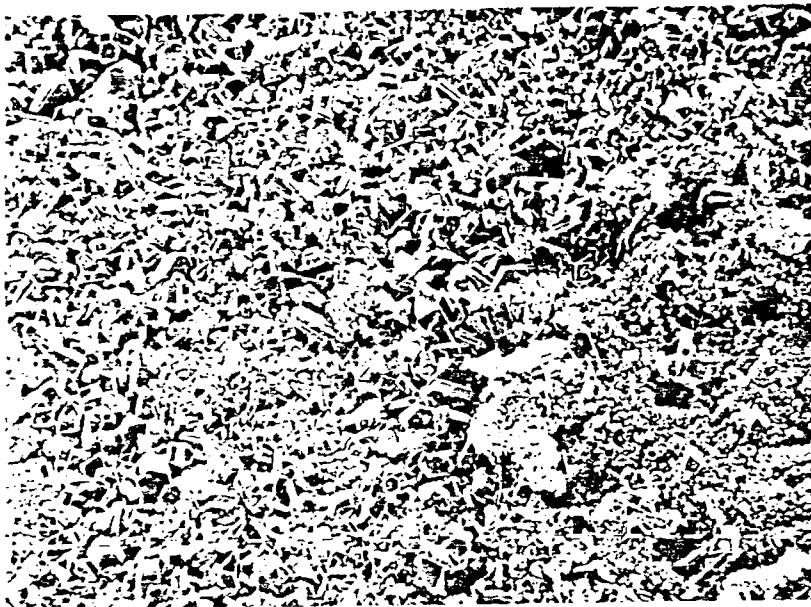


2b)
1 div = 100 μm



2c)
1 div = 100 μ m

Fig. 2c. Capa poco compacta de cristales hexagonales alargados de pirrotita.



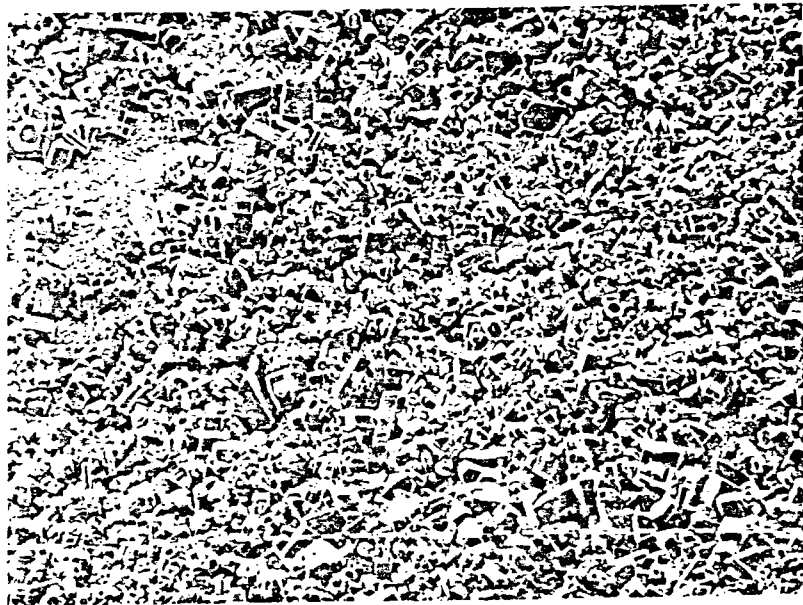
3a)
1 div = 10 μ m

Fig. 3a. Capa compacta de pirrotita y pirita



3b)
1 div = 10 μ m

Fig. 3b. Capa compacta de pirrotita



3c)
1 div = 10 μm

Fig. 3c. La misma capa exhibe zonas donde aún no crecieron cristales.

T A B L A I

Experiencia N°	Estado probeta	Area expuesta cm ²	Daño mg Fe	Peso capa de sulfuros mg FeS	Composición capa sulfu- ros	Velocidad de corrosión $\frac{\text{gFe.m}^{-2}.\text{d}^{-1}}{\text{mm.año}^{-1}}$	Erosión Mecánica gFeS.m ⁻²
1	oxidada	20,8	134,1	180,5	P*,Py*	6,5	-
2	oxidada	20,8	152,4	197,2	P,Py	7,3	-
	oxidada	20,8	283,4	324,4	P	13,7	16,5
	oxidada	20,8	351,7	418,4	-	16,9	13,9
3	oxidada	20,8	323,8	399,3	-	15,6	-
4	oxidada	20,8	157,8	215,9	P	7,6	-
5	oxidada	20,8	137,0	196,0	P,Py	6,4	5,9
	oxidada	20,8	193,0	292,0	P	9,3	10,2
6	oxidada	20,8	201,5	305,4	P	9,7	4,1
	oxidada	20,8	190,6	261,3	P,Py	9,2	5,2
7	decapada con prod. químico	20,8	177,5	149,9	P	8,5	-
	decapada con prod. químico	20,8	167,2	176,4	P,Py	8,1	2,3
8	decapada con prod. químico	20,8	205,4	141,0	P,Py	9,9	1,3
9	pintada y tratada térmicam.	10,7	-	-	P,T*,M*	-	-
10	pintada y tratada térmicam.	27,9	213,6	202,3	P,C*,M	9,6	-
	pintada y tratada térmicam.	27,9	204,4	137,2	P,C,M	9,2	-
11	arenada	27,9	131,3	171,2	P	4,8	-
	arenada	27,9	131,2	175,6	P	4,8	-

P* : pirrotita hexagonal

Py*: pirita

T* : troilita

M* : mackinawita

C* : sulfuro de hierro cúbico

Con este tratamiento se formó sobre la probeta una capa de sulfuros de hierro que no difiere mayormente de la que fue obtenida sobre superficies arenadas. También desapareció totalmente el óxido de hierro por disolución en el medio ácido ($\text{pH}_{\text{eq}} : 3,81$) y reprecipitación como sulfuros de hierro.

En las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, pueden verse aspectos de estos sulfuros (Figs. 1, 2 y 3).

Se observó que la capa cubre totalmente las probetas y está formada por cristales hexagonales de pirrotita y cristales cúbicos de pirita de menor tamaño. Se comprobó también que los cristales de pirrotita son de menor tamaño que los crecidos sobre probetas arenadas.

En varias experiencias se observó que la capa superior de cristales grandes (10 a 50 μm) no es tan compacta como la obtenida en probetas no oxidadas (Fig. 2).

Los procesos de crecimiento de cristales y de compactación de la capa dependen del tiempo de exposición, por lo que puede concluirse que en probetas previamente oxidadas estos procesos se desarrollan más lentamente.

Comparando los resultados con los de probetas arenadas y desengrasadas, que trataremos más adelante, se puede observar que la pérdida de peso de las probetas es algo mayor en las oxidadas, pues sufren primero corrosión atmosférica y luego la acción del H_2S . Los valores de velocidad de corrosión, medidos por pérdida de peso por unidad de tiempo y área, son por lo tanto algo mayores.

El peso de la capa de sulfuros de hierro también es mayor y sus componentes principales, pirrotita hexagonal y pirita, son sulfuros químicamente más estables y menos solubles.

Los ensayos de erosión mecánica (probeta girando a 3300 rpm durante 10 horas a 33 °C, sumergida en agua) dan resultados contradictorios que no permiten expedirse en forma inequívoca respecto de la adherencia de la capa y la resistencia a la erosión.

En la exp. N° 2 - Tabla I se obtuvieron resultados similares a los de capas poco adherentes formadas en fase gaseosa de H_2S saturada con H_2O^2 . Otras probetas dieron, en cambio, valores aceptables de pérdida de peso (exps. N° 4 y 5 - Tabla I).

Estos últimos datos permitirían considerar que en general es de esperar una aceptable adherencia de la capa de sulfuros.

Las diferencias que presenta la exp. N° 2 respecto de las demás, no sólo en los valores de erosión mecánica, sino también en la pérdida de peso de las probetas y en el peso de la capa de sulfuros, remarcan el carácter empírico de estos ensayos.

Resumiendo:

- 1) Sobre superficies de acero al carbono cubiertas de óxido de hierro hidratado, se forma la capa pasivante de sulfuros de hierro.
- 2) Su composición y morfología son similares a las formadas sobre probetas limpias.
- 3) Las pequeñas diferencias observadas en los valores de velocidad de corrosión así como la menor compacidad de la capa respecto a las probetas no oxidadas no permiten afirmar que se trata de capas poco protectoras.

- 4) Se forma la capa de sulfuros en toda la probeta, constituida por las fases más estables, es decir pirita y pirrotita y puede predecirse que en períodos más prolongados de contacto con el medio pasivante va a compactarse adecuadamente y cumplir su función protectora.

3.2. Probetas decapadas con productos químicos

En un informe anterior³ se publicaron ensayos de aplicación de "Rust Stripper" y "Solución TT", productos para limpieza preoperacional de equipos, provistos por DREW QUIMICA ARGENTINA.

Las probetas decapadas con estos productos fueron sometidas a la acción de H_2S en H_2O , para determinar si la película de fosfatos de hierro que puede quedar interfiere la formación de la capa de sulfuros de hierro.

Los resultados obtenidos se incluyen en Tabla I - exp. N° 7 y aspectos de la capa pueden observarse en Figs. 3b y 3c. De los mismos se deduce que no hay interferencia significativa y se forma una buena capa de pirita-pirrotita.

3.3. Probetas cubiertas con pintura; con y sin tratamiento térmico

El material de torres tiene la superficie de proceso cubierta por una película de pintura especial, para protegerla de la corrosión atmosférica. Con el fin de aliviar tensiones creadas durante el soldado de las virolas que conforman las torres de intercambio isotópico, se las trata térmicamente a 580 °C durante 1 hora.



4a)
1 div = 10 μm

Fig. 4a. Superficie pintada parcialmente atacada por $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. (experiencia N°9 - Tabla I).



4b)
1 div = 1 μm

Fig. 4b. Pequeños cristales de sulfuros de hierro sobre superficie pintada. (experiencia N°9 -Tabla I).



5a)
1 div = 100 μm

Figs. 5a y 5b. Probeta cubierta de pintura y tratada térmicamente fue colocada luego en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. No hay formación de capa, se observan cristales hexagonales aislados (exp. N°10 - Tabla I).



5b)
1 div = 10 μm



6a)
1 div = 10 μm

Figs. 6a y 6b. Probeta pintada sometida a H_2S - NaOH 10^{-3} N. Se formaron cristales aislados de sulfuro de hierro cúbico y aglomerados de placas hexagonales muy pequeñas. En foto 6a) se observa una formación amorfa producto del ataque del H_2S sobre la pintura (exp. N°10-Tabla I).



6b)
1 div = 10 μm

Para reproducir la historia previa de este material, se cortaron probetas sin afectar la superficie de proceso y se las calentó de acuerdo a lo descrito antes. La pintura resiste el tratamiento sin mayores modificaciones visibles. Posteriormente se colocó las probetas en condiciones de pasivación y se observó que no se forma la capa protectora de sulfuros de hierro, a pesar que hay ataque parcial de la probeta (Figs. 4, 5 y 6).

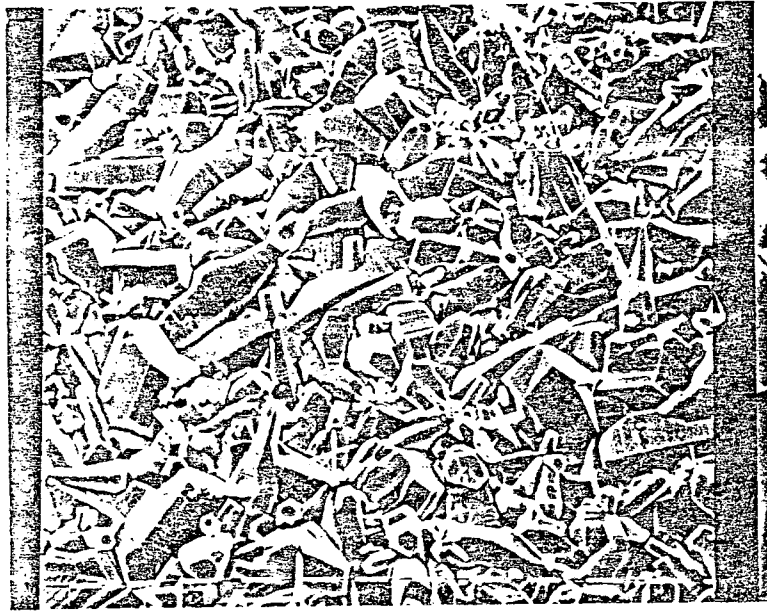
Las Figs. 4a y 4b muestran los resultados de la exp. N° 9, donde se observan cristales muy pequeños que permiten apreciar la rugosidad de la superficie del material tal cual proviene de la fabricación. En Figs. 5 y 6 (exp. N° 10) se observa que tampoco hay formación de capa sino de cristales aislados en forma de cubos o de placas hexagonales.

Los diagramas de difracción de rayos X dieron picos muy pequeños lo que confirma la escasa cantidad de sulfuros presente y además muestran que hay pirrotita, pirita y las fases inestables sulfuro de hierro cúbico, troilita y mackinawita.

Los demás datos de ambas experiencias pueden verse en Tabla I. En la experiencia N° 9, las otras caras de la probeta fueron protegidas por un molde de resina epoxi, el cual fue parcialmente atacado por el H_2S . Esta interferencia pudo afectar la capacidad corrosiva del medio lo que podría relativizar la interpretación de este ensayo.

Sin embargo, los resultados obtenidos posteriormente en la experiencia N° 10, donde no se realizó el recubrimiento con resinas epoxi, confirman lo observado en el caso anterior (Figs. 6a y 6b).

De todos modos, los resultados son orientativos y se puede afirmar que muy difícilmente estas superficies pintadas se pasiven en forma satisfactoria, aunque hay un lento ataque del H_2S sobre la capa de pintura.



7)
1 div = 10 μm

Fig. 7. Excelente capa compacta y homogénea de pirrotita hexagonal (experiencia N° 11 - Tabla I).

Por último cabe reflexionar que al atacarse esta capa, se van liberando productos de reacción que se irán incorporando al torrente de los líquidos de proceso como agentes extraños y no puede descartarse que por su composición compleja influyan en la formación de espuma en la planta.

3.4. Probeta arenada

Se cortaron probetas del material de torres sin afectar la superficie de proceso. Luego esa cara fue decapada por arenado, eliminándose la pintura preexistente pero sin alterar las características de fabricación de la superficie.

Se sometieron las probetas a las condiciones de pasivación ya descritas y se observó la formación de una muy buena capa, compacta y homogénea, de pirrotita hexagonal (Fig. 7) con pequeña proporción de pirita, igual a la formada sobre superficies maquinadas.

En Tabla I se presentan también los datos de velocidad de corrosión que resultan ser aceptablemente bajos (exp. N° 11).

Se confirma con estos resultados que el material de torres podrá ser pasivado correctamente si previamente se elimina la pintura por medio de un arenado.

4. CONCLUSIONES

En esta serie de experiencias de pasivación, en las cuales se analiza el efecto que tienen las características de la superficie sobre la conformación de las capas protectoras, se observan resultados que difieren marcadamente según los distintos estados superficiales.

Esto confirma la presunción que cada caso que se presenta requiere un análisis independiente, ya que resulta imposible determinar a priori un comportamiento general.

- 1) Se comprobó que la existencia de óxidos cubriendo la superficie a ser pasivada, no interfiere apreciablemente en la formación de los cristales de pirrotita y pirita. Los óxidos preexistentes se disuelven totalmente y sobre la probeta se forma la capa de sulfuros de hierro cuyas propiedades son similares a las obtenidas sobre superficies arenadas y libres de óxido. Estos resultados permiten sugerir que no es indispensable encarar costosos procesos de limpieza en los materiales de la planta donde se detecte oxidación superficial.
- 2) Las probetas decapadas con Rust Stripper y "pasivadas" con Solución TT presentan una superficie totalmente limpia sobre la cual se forma una buena capa de sulfuros de hierro. Los valores de velocidad de corrosión se mantuvieron en niveles aceptables mientras que los resultados de los ensayos de erosión fueron muy positivos.

Se concluye, entonces, que el uso de los decapantes antes mencionados no afecta la posibilidad de formar una buena capa protectora.

- 3) Las planchas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 para construcción de torres traen de fabricación una película de pintura muy resistente, que no se ve mayormente afectada por el tratamiento a térmico de relevamiento de las tensiones de soldadura. La solución de H_2S en H_2O la ataca parcialmente pero no la elimina en forma total y sobre ella no crecen los cristales de pirrotita y pirita. No puede descartarse que introduciendo alguna modificación a la técnica de pasivación, puedan mejorarse estos resultados.

Esas modificaciones deben necesariamente incrementar la agresividad de la solución pasivante, por ejemplo: bajar el pH, elevar la temperatura y/o aumentar el tiempo de exposición. Sin embargo, debe considerarse que lo mejor sería eliminar esa película de pintura por medio de un arenado o de un removedor.

- 4) Por último se ha ensayado la pasivación de superficies de proceso del material de torres previamente arenadas. El arenado elimina totalmente la pintura existente dejando el metal expuesto. Esta superficie se pasiva correctamente, dado que se forma una capa muy compacta de pirrotita y pirita con buena capacidad protectora y buena adherencia como lo demuestran los valores de velocidad de corrosión y erosión mecánica expuestos en Tabla I.

5. ACTIVIDAD FUTURA

Se continuará evaluando como influyen los distintos estados superficiales sobre la posibilidad de realizar un buen pasivado de los equipos de acero al carbono de la PEAP. En particular se insistirá con superficies pintadas o cubiertas de cascarilla. Se probarán variantes en la técnica de pasivado para incrementar su agresividad y la posibilidad de que se elimine totalmente la pintura por acción de la solución pasivante. También se ensayarán otros métodos de remoción de esa pintura.

Se estudiará como influye la existencia de pares galvánicos acero al carbono-acero inoxidable y se experimentará la pasivación de cordones de soldadura y sus adyacencias.

Se recuerda además que se proyecta tratar otras líneas incluídas en este tema como ser: procedimientos para apertura de equipos, efectos de piroforicidad de sulfuros, re-"pasivación", tratamiento de otros aceros, etc.

6. BIBLIOGRAFIA

1. P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia; Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares.; PQ/Q/FQ-61 (1981).
2. P. Bruzzoni, A.L. Burkart y R. Garavaglia; Protección de aceros al carbono en Plantas GS. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro. PQ/Q/FQ-66 (1981).
3. A.L. Burkart; Informe sobre decapado de superficies de acero al carbono con productos químicos. Pruebas de aplicación de "Rust Stripper" y "Solución TT" (DREW QUIMICA). PQ/Q/FQ-72 (1982).

AGRADECIMIENTOS

Al Lic. HERMIDA y colaboradores por la realización e interpretación de los diagramas de difracción de rayos X.

Al Dr. Miguel IPOHORSKY y sus colaboradores por la cesión del microscopio electrónico de barrido y las facilidades para obtener fotografías y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDAX).