

CARACTERIZACIÓN DE ACEROS ALONIZADOS RESISTENTES A LA CORROSIÓN UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Ramón Cortés¹ Regina Rodríguez¹ Andre Capra²

Recibido el 26 de marzo de 2003, aceptado el 29 de abril de 2004

RESUMEN

En el proceso de refinamiento del petróleo la deterioración por corrosión de las instalaciones metálicas es debido a la presencia de ácido sulfhídrico con gas nafténico, siendo más crítico el daño provocado por el hidrógeno. Una forma de protección contra estos medios corrosivos es la utilización de revestimiento de aluminio. Ese revestimiento representa protección pasiva y activa. Además, la presencia de una región ínter metálica de Fe/Al en la zona de ligación entre el aluminio y el acero, posible de ser obtenida por tratamiento térmico adicional, representa otra barrera protectora, muy importante contra la difusión del hidrógeno en el acero. En escala industrial son fabricados a través del proceso de alonización, tubos que requieren de un tratamiento térmico a 1050 °C para permitir la difusión del aluminio en el material del tubo y formar los ínter metálicos Fe/Al, los cuales tienen reconocida resistencia a los medios corrosivos sulfurosos. Para realizar la caracterización del acero alonizado fueron preparadas probetas y realizadas observaciones con microscopía óptica y electrónica de barrido. La superficie alonizada estudiada se presentó con mayor dureza y fue observada que la difusión del aluminio es significativa, permitiendo formar varios tipos diferentes de ínter metálicos Fe/Al y también una región de solución sólida de aluminio y hierro.

Palabras claves: Aceros alonizados, intermetálicos Fe/AL, corrosión nafténica.

ABSTRACT

In the petroleum refining process, the metallic structure facilities deterioration by corrosion is caused by the presence of sulphidric acid with naphthenic gas, the more serious damage caused by hydrogen. A form of protection against this type of corrosion is the use of aluminum coating. This coating represents passive and active protection. In addition, the presence of intermetallic region of Fe/Al in the zone of union between aluminum and the steel, obtained by additional heat treatment, represents another protective barrier against hydrogen diffusion in the steel. In industrial scale intermetallic regions are CREATED BY alonization processes, in tubes that require a heat treatment of 1050 °C, to allow the aluminium diffusion in the tube material. In order to make the alonized steel preparation, test tubes were prepared and observations with optical and electronic microscopes were made. The alonized surface studied showed greater hardness and it was observed that the aluminum diffusion was significant, allowing the formation of several types of intermetallic Fe/Al, as well as a region of solid solution of aluminum and iron.

Keywords: Alonized steel, Fe/Al intermetallic, naphthenic corrosion.

INTRODUCCIÓN

La corrosión del petróleo está relacionada con la presencia de compuestos de azufre y ácidos nafténicos. Este problema ya es conocido, sin embargo, ha sido publicado relativamente poco al respecto, principalmente por la grande dificultad de relacionar los resultados de laboratorio con los de terreno. Esto ocurre porque es difícil encontrar refinerías de petróleo que tengan producido por largo tiempo con un único tipo de petróleo a temperaturas constantes. Esto sería

necesario para permitir la obtención de datos de corrosión y relacionarlos con temperaturas y concentraciones de ácidos fijas, dado que la acidez de los petróleos varía en ciertos campos con el pasar de los años [1].

La corrosión por la presencia de compuestos de azufre ocurre principalmente por la presencia de gas sulfhídrico (H₂S) y azufre elemental. Los ácidos nafténicos son orgánicos con estructura carbónica cíclica saturada. Existen cerca de 1500 ácidos

¹ Profesores de la Universidad Federal del Paraná, ramon@demec.ufpr.br

² Alumno curso Post-Graduación en Ingeniería Mecánica

orgánicos diferentes en un único petróleo [2]. Los factores que influyen la corrosión de los ácidos nafténicos están relacionados con el índice de acidez, velocidad, turbulencia, porcentaje de azufre, temperatura y estado físico de los petróleos. La literatura muestra [3] que el índice de acidez es importante como factor de corrosión, cuando la acidez del petróleo fuera igual o mayor que 0,5mg KOH/g [miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar la acidez de un gramo de petróleo y derivados]. En este caso la corrosión nafténica ocurre debido a la vaporización de los ácidos nafténicos y posterior condensación sobre las superficies metálicas. Este mecanismo de vaporización condensación, conjugados con los efectos de la velocidad y turbulencia del flujo de gas, actúan como aceleradores del proceso de corrosión. La velocidad tiene un efecto significativo en la corrosión de tubos de hornos y líneas de transferencia debido a la turbulencia provocada por el flujo bifásico (líquido vapor). Siendo el efecto aun mayor donde ocurre turbulencia provocada por barreras físicas, como en curvas, locales con exceso de penetración de soldadura, cambios de diámetro y bombas.

En la tabla 1 está registrada la influencia de la velocidad y turbulencia, como también las tasas de corrosión de algunos materiales de mayor utilización en la industria del petróleo [4].

En Brasil, se verificó que en las salidas de los hornos atmosféricos (U-200), región de la primera curva de 90°, la tasa de corrosión para el acero inoxidable AISI 316 fue de 0,3 a 0,5 mm/año en un período en que el índice de acidez del petróleo fue de 0,9 mg KOH/g y temperatura del producto de 360 °C. En los tramos rectos la tasa de corrosión fue despreciable [5]. Petróleos con mas de 2% de azufre tienen condiciones de formar una película adherente de sulfato de hierro.

Esta película reduce la corrosión por ácidos nafténicos. Por otro lado, petróleos con índice de acidez elevado y bajo porcentaje de azufre (< 2%) son más corrosivos en alta temperatura, que petróleos con el mismo índice de acidez y alto porcentaje de azufre.

El sulfato de hierro que es producto de la reacción del ataque del H₂S al hierro, es insoluble en el petróleo. Los ácidos nafténicos entre tanto convierten el hierro en naftenato de hierro soluble en petróleo. En condiciones reales casi siempre la corrosión nafténica ocurre simultáneamente con la corrosión por compuestos de azufre (temperatura de 200 °C a 260 °C). En un sistema que tiene H₂S y ácidos nafténicos, puede haber una competición entre la formación de sulfato de hierro y su disolución, aumentando la concentración de ácidos nafténicos, permitiendo con esto la ocurrencia de daños al sulfato de hierro formado y en altas concentraciones de ácidos su completa disolución.

Con relación a la influencia de la temperatura fue publicado [1] que la corrosión por los ácidos nafténicos ocurre en los aceros al carbono, aceros de baja aleación, aceros inoxidables AISI 410 y austeníticos AISI 316 en la faja de temperatura entre 200 °C y 400 °C. Abajo de 220/230 °C la tasa de corrosión no es significativa y sobre 400 °C no se fue detectada corrosión por ácidos nafténicos.

Sobre los 260 °C, los ácidos nafténicos parcialmente vaporizan, dependiendo de la temperatura, presión y tipo de petróleo. Normalmente la corrosión por ácidos nafténicos es más severa en las áreas donde el índice de acidez aumenta. Esto es debido a la condensación de los ácidos nafténicos entre 280 a 360 °C. La corrosión nafténica ocurre solamente en la presencia de la fase líquida. La corrosión del metal en la presencia de la fase vapor es insignificante si no ocurre condensación.

Tabla 1.- Influencia de la velocidad y de la turbulencia en una línea de transferencia en tramos rectos y curvos

Material	Índice de acidez Mg KOH/g	Velocidad lineal m/s	Tasa de corrosión mm/año
Acero carbono	1,5	73	12 (máx. en las curvas)
Acero carbono	1,5	26	0,6 (tramo recto)
5Cr - 0,5 Mo	1,5	73	2 (máx. en las curvas)
5Cr - 0,5 Mo	1,5	26	0,6 (tramo recto)
5Cr - 0,5 Mo	0,6	45	0,6 (máx. en las curvas)
9Cr - 1 Mo	1,5	73	0,7 (máx. en las curvas)
AISI 316	1,5	26	No detectado

Temperatura del producto 360 °C.

La corrosión por los ácidos nafténicos, tiene apariencia muy característica, la cual, con el aumento de la velocidad del flujo, varía de desgaste tipo crateras con bordes afilados a ranuras con bordes afilados. Como los productos de corrosión son solubles en los petróleos y derivados, el metal atacado no tiene producto de corrosión. Para quien no conoce el fenómeno, puede pensar que es erosión, siendo que en realidad se trata de corrosión en medio a alta velocidad. Petróleos y derivados en acidez nafténica y en la misma velocidad, no causan tal tipo de desgaste.

También fue verificado que el aluminio es muy resistente bajo todas las condiciones, principalmente, porque no reacciona con los ácidos nafténicos [2].

En el ámbito de los procesos técnicos vinculados a la protección de los materiales contra la corrosión son exigir la fusión del metal de base, existen los procesos de metalización por difusión y el rociado térmico. Procesos más modernos, así como la deposición por vapor e implantación de iónica, al parecer en este momento son limitados en generar resistencia a la corrosión para componentes menores y críticos.

El proceso de metalización por difusión más conocido es la alonización, donde se produce la difusión del aluminio para una pieza de acero a elevada temperatura (1050 °C) a través de la condensación del vapor de Al, con el objetivo de formar compuestos ínter metálicos Fe/Al. Estos ínter metálicos son muy resistentes a los compuestos de azufre, a la carbonetación y a la oxidación en altas temperaturas, bien como el agua del mar [6], [7]. Sin embargo, es importante resaltar que el proceso de alonización es impracticable en las actividades de reparación y mantenimiento de piezas de gran tamaño, teniendo en vista las elevadas temperaturas de calentamiento del proceso de alonización.

Formación de intermetálicos a través de la Alonización

En el proceso industrial de alonizar una pieza de acero es calentada entre 930 y 1050 °C se le inyecta vapor de aluminio (Al), permitiendo con eso que el acero y el vapor de Al queden en contacto, ocurriendo así la difusión del Al en el acero, permitiendo de esta forma la formación de compuestos ínter metálicos Fe/Al.

De acuerdo con la literatura se deberían formar principalmente tres fases ínter metálicas: $FeAl_2$ (ξ), Fe_2Al_5 (η) y $FeAl_3$ (θ). Este proceso permite la formación de dos regiones alonizadas, una región externa y una interna. Siendo que la región externa queda formada por los ínter metálicos $FeAl_3$. La zona

interna se caracteriza por ser del tipo Fe_2Al_5 de mayor espesura y con granos columnares direccionados [8].

Estos aceros alonizados con vapor de Al son muy resistentes a la corrosión, donde la aleación del acero alonizado, que tiene 6% de Al, presenta resistencia a la corrosión equivalente al acero 18Cr-8Ni, cuando ensayado en medio que contiene 2% de H_2S a diferentes temperaturas. Cuando comparada la aleación Fe/Al con aceros Cr-Ni en diferentes concentraciones de H_2S , los resultados muestran que la aleación con 10% de Al tiene resistencia a la corrosión superior a los aceros Cr-Ni, cuando ensayados en elevadas concentraciones de H_2S .

Otra aplicación de los aceros alonizados fue realizada en aceros inoxidable austeníticos, donde el Al se difunde entre 150/200 μm , formando una zona de aproximadamente 100 μm de ínter metálicos Fe/Al. En la Fig. 1 se puede observar la microestructura de la zona aluminizada de un acero inoxidable AISI 304. En la fabrica ALON del Canadá se alonizan tubos Incoloy 802 con difusión del Al de hasta 100 μm .

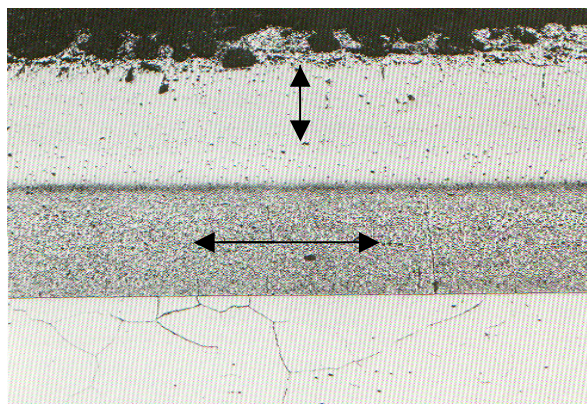


Fig. 1.- Microestructura del acero inoxidable AISI 304 después de alonizado (200x)

Al observar la Fig. 1 se puede comentar que también tiene dos regiones de difusión del Al, que permite también la formación de una doble zona de ínter metálicos como en los aceros al carbono.

METODOLOGÍA

En este trabajo se caracteriza el acero alonizado utilizado en la "Refinería Presidente Getulio Vargas – REPAR" ubicada en la región de Araucária Paraná Brasil.

El tubo utilizado fue de 140 mm de diámetro externo con 9,7 mm de espesura, de donde se prepararon probetas para análisis química, medición de dureza

[Vickers (500 g) y Knoop (100 g)], caracterización a través de microscopia óptica y análisis semi cuantitativa (EDS). La difracción de rayos-x fue utilizada en las superficies de las probetas preparadas con el objetivo de verificar los tipos de ínter metálicos Fe/Al formados.

RESULTADOS

Caracterización del acero Alonizado

En la tabla 1 se encuentran los resultados del análisis química realizada sobre el tubo alonizado.

Tabla 1.- Composición química del acero Alonizado [%]

C	Mn	Mo	Cr	Ni
0,127	0,424	0,484	5,77	0,065
Si	Al	Co	Cu	Ti
0,391	0,0532	<0,050	0,063	<0,005
Ca	Sn	Pb	V	W
0,001	<0,005	0,006	0,006	<0,050
S	P			
0,009	0,009			

Microestructura del acero alonizado

En las Figs. 2a y 2b se observa la microestructura del acero carbono utilizado en la alonización, donde se muestra la microestructura típica de un acero carbono de estructura ferrítica. La difusión de Al en la temperatura de tratamiento (930 a 1050 °C) hasta la profundidad de 200 μm en el acero carbono es observada en la Fig. 3.

En esta microestructura (Fig. 3) es posible identificar la existencia de tres regiones: a) la región no atacada por el nital (región mas clara) que tiene una espesura aproximada de 140μm y b) una región más oscura (también no atacada) de aproximadamente 60μm en la superficie del acero. En la Fig. 3 también se observa las características de la estructura de los granos en la región donde el Al fue difundido.

En la Fig. 4 es mostrada a difusión del Al en la temperatura de tratamiento (930 a 1050 °C) hasta 200 μm en el acero carbono, donde es posible identificar que la microestructura del acero cambia de estructura de granos poligonales (región a ↔) a columnar con clara dirección de crecimiento.

En las Figs. 3 y 4 se puede observar que existe una línea mas oscura que da inicio al crecimiento columnar de la región que contiene Al difundido con formación de intermetálicos.

De estas Figs., podemos identificar que existe una característica similar a la alonización realizada en el acero inoxidable AISI 304 (Fig. 1) donde también existen estas regiones de formación de ínter metálicos separadas con una línea más oscura.

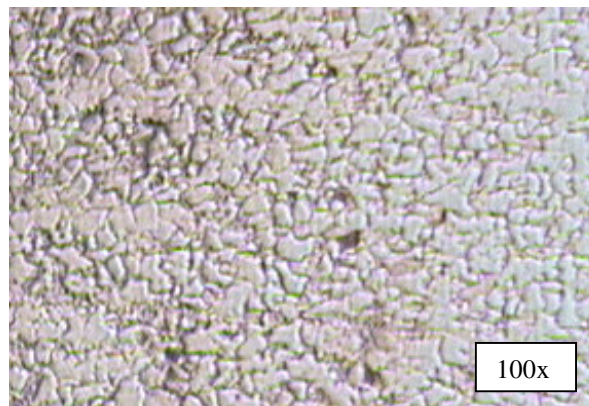


Fig. 2a.- Microestructura del acero al carbono en presencia de aluminio. Ataque Nital 2%

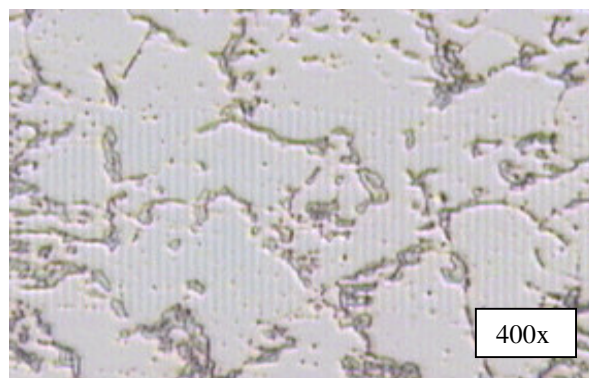


Fig. 2b.- Microestructura del acero al carbono en presencia de aluminio. Ataque Nital 2%

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-x se puede comentar lo siguiente:

- **Región oscura en la superficie:** en esta región tenemos que el Al formó mayor cantidad de intermetálicos Fe/Al probablemente del tipo Fe_4Al_{13} , $Fe_{24}Al_{76.8}$, $FeAl_2$, $FeAl$, $FeAl_5$, Fe_3Al , y se observa que la región es homogénea y continua.
- **Región más clara:** esta región tiene la presencia de Al sobre la forma de intermetálicos Fe/Al del tipo Fe_3Al y Fe_2Al , y con Al en los contornos de

grano del metal de base. Constatando también la presencia de Fe y Al en solución sólida.

Esto es reforzado por el análisis EDS realizado en el MEB (tabla 2) y puede estar relacionado con la mayor temperatura y mayor concentración de Al en la superficie del acero carbono, que permite formar mayor cantidad de intermetálicos en la superficie que en la región más clara.

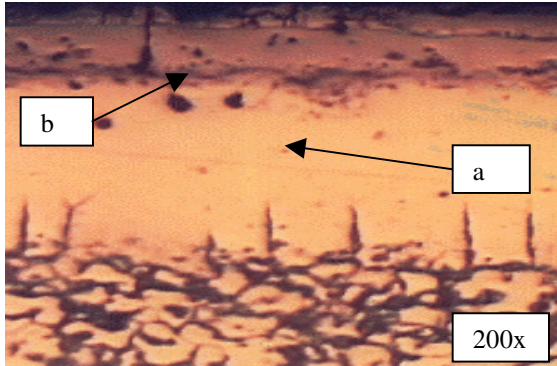


Fig. 3a.- Microestructura del acero en la región alonizada [difusión y formación de intermetálicos Fe/Al, región a y b]. Ataque Nital 2%

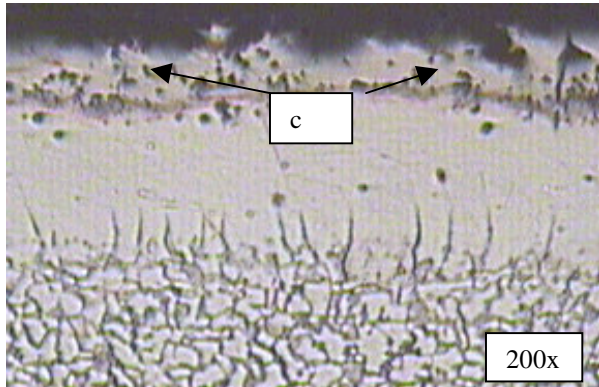


Fig. 3b.- Microestructura del acero en la región alonizada [difusión y formación de intermetálicos Fe/Al, región c]. Ataque Nital 2%

En la evaluación a través de MEB con EDS, la cantidad de Al difundido puede ser observada en la tabla 2.

Tabla 2.- Resultados del análisis EDS realizado en el MEV

Región de	Aluminio	Fierro
	% peso	% peso
Mas clara	28.3	57.7
Oscura	32.2	56.4

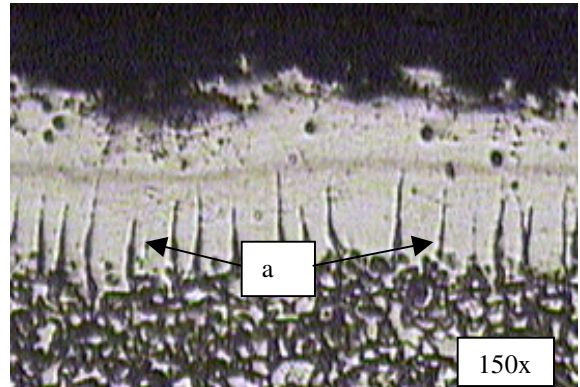


Fig. 4.- Microestructura de la región donde hubo transformación de grano poligonal a columnar, región a

En la Fig. 5 se presenta el perfil de dureza obtenido en la sección transversal donde hubo difusión del Al.

Los resultados de dureza observados en la Fig. 5, permiten verificar que la región donde fue formada una zona más densa de intermetálicos alcanza una mayor dureza, siendo levemente menor donde solo tiene Al difundido. Con la finalidad de conocer las características de dureza de la línea más oscura fue utilizada la técnica de medición Knoop, la Fig. 6 muestra los valores medidos.

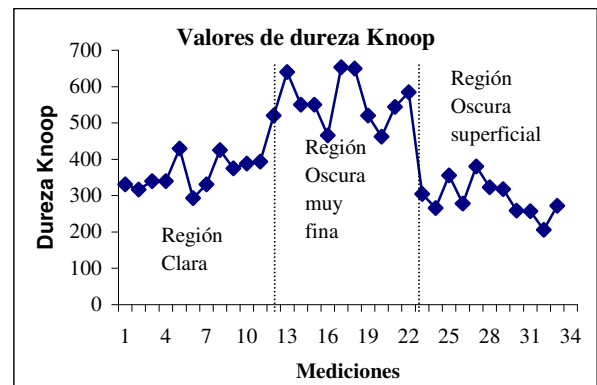


Fig.5.- Perfil de dureza en la sección transversal donde hubo difusión del Al

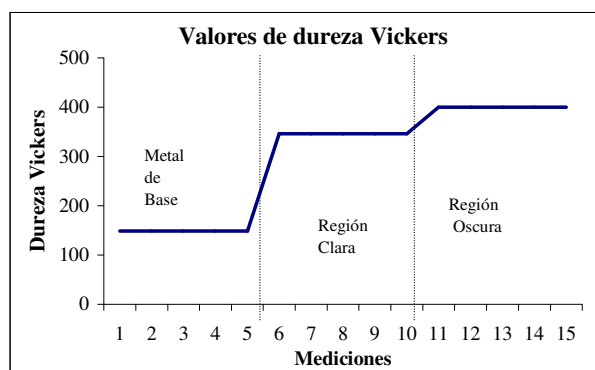


Fig. 6.- Perfil de dureza en las tres regiones

Del análisis de las mediciones de dureza Knoop se puede constatar que la región oscura alcanza la mayor dureza, cuando comparada con las otras regiones donde hubo difusión de Al con formación de intermetálicos. Según la literatura, la región oscura más fina, estaría compuesta de intermetálicos más duros y frágiles del tipo Fe_2Al_5 .

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de los resultados se puede concluir lo siguiente:

El proceso de fabricación de aceros alonizados permite formar regiones espesas y homogénea de intermetálicos del tipo Fe/Al y de solución sólida de Fe y Al, permitiendo con esto la formación de una adecuada barrera contra la corrosión ácida.

Las temperaturas utilizadas en el proceso de alonización que permiten la difusión del aluminio y formación de inter metálicos FeAl permiten la transformación de la estructura del metal de base de grano esférico para columnar.

En las tres regiones donde el aluminio fue difundido y formo intermetálicos y solución sólida de Fe y Al la dureza aumenta significativamente, siendo la región mas fina y oscura la de mayor dureza.

REFERENCIAS

[1] I. Dos Santos; "Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo". Relatório interno Petróbras/REPLAN, 1992.

[2] R.L Piehl; "Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units". Materials Performance, pp.37, 1988.

[3] A. Jayaraman et al; "Naphthenic Acid Corrosion in Refineries a Rewiew". Revue de L'Institute Francais du Pétroleum, Vol. 41, N° 22, 1986.

[4] E. Blanco and B. Hopkinson; "Experience with Naphthenic Acid Corrosion in refinery Distillation Process Units", Corrosion paper 99, 1999.

[5] Jr.C. Costa, S.R. Caldine; "Avaliação da Resistência a Corrosão de Aneis Pall em Torre de Destilação a Vácuo". Comunicação interna Petrobras PD-12/88. RJ - Brasil, 1990.

[6] M.J. Weinbaum and W.A. McGill; "Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovery Plant". International Conference Sulphur 87. pp. 1-13, Houston-Texas, USA, 1987.

[7] L.L. Oden, et al; "Analysis of Vapor - Aluminum - Diffused Stainless Steels". Report of Investigations 8629,1989.

[8] R. C. Paredes, et al; "Revestimentos Protetores contra a corrosão pelo ácido naftênico"; In: XVI. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2001, Uberlândia. COBEM 2001. Uberlândia FEM 2001. v.CD.